

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Analitycznej

Rozprawa doktorska

**WPLYW WRAKÓW NA ŚRODOWISKO
NA PRZYKŁADZIE S/S STUTTGART**

mgr inż. Justyna Rogowska

Promotor: Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

GDAŃSK 2011

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania

***Panu Prof. dr. hab. inż. Jackowi Namieśnikowi**
za zaufanie, opiekę naukową i cenne wskazówki udzielane
w trakcie realizacji pracy doktorskiej.*

Dziękuję również

***Pani dr. hab. Lidii Wolskiej**
za życzliwość oraz poświęcony czas podczas realizacji pracy
doktorskiej.*

*Wszystkim tym, z którymi miałam przyjemność
współpracować zarówno w Katedrze Chemii Analitycznej
jak i poza nią.*

Podziękowania kieruję także do

***Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego**
za przyznanie środków finansowych na wykonanie części
badań.*

Szczególnie dziękuję

mojej rodzinie i przyjaciołom za nieustającą wiarę we mnie.

| | |
|---|----|
| WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW | 5 |
| WSTĘP | 7 |
| 1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA | 8 |
| 1.1. DEFINICJA WRAKU | 8 |
| 1.2. KLASYFIKACJA WRAKÓW | 9 |
| 1.3. WRAKI W WODACH MORSKICH I OCEANICZNYCH | 10 |
| 1.4. EKOLOGICZNE, EKONOMICZNE I SPOŁECZNE SKUTKI WYCIEKÓW SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH DO ŚRODOWISKA MORSKIEGO | 15 |
| 1.5. WYBRANE STRATEGIE, PROGRAMY I PROJEKTY IDENTYFIKACJI WRAKÓW I ZAPOBIEGANIA ZANIECZYSZCZENIOM POCHODZĄCYM Z WRAKÓW | 23 |
| 1.6. OCENA RYZYKA ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA MORSKIEGO PRZEZ SUBSTANCJE POCHODZĄCE Z WRAKÓW | 29 |
| 1.7. STATUS PRAWNY WRAKÓW POCHODZĄCYCH Z II WOJNY ŚWIATOWEJ | 35 |
| 1.8. WRAKI W POLSKICH OBSZARACH MORSKICH | 36 |
| 1.9. OBIEKT BADAWCZY – WRAK STATKU S/S STUTTGART | 38 |
| CEL I ZAKRES PRACY | 44 |
| 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA | 46 |
| 2.1. APARATURA I ODCZYNNIKI | 46 |
| 2.1.1. Oznaczanie zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów i wody morskiej | 46 |
| 2.1.1.1. Odczynniki | 46 |
| 2.1.1.2. Sprzęt laboratoryjny | 47 |
| 2.1.1.3. Aparatura | 47 |
| 2.1.2. Oznaczanie zawartości metali w próbkach osadów i wody morskiej | 47 |
| 2.1.2.1. Odczynniki | 47 |
| 2.1.2.2. Sprzęt laboratoryjny | 48 |
| 2.1.2.3. Aparatura | 48 |
| 2.1.3. Oszacowanie toksyczności – biotesty | 49 |
| 2.1.3.1. Testy toksyczności | 49 |
| 2.1.3.2. Sprzęt laboratoryjny | 50 |
| 2.1.3.3. Aparatura | 50 |
| 2.2. PROCEDURY ANALITYCZNE | 50 |
| 2.2.1. Oznaczanie zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów i wody morskiej | 50 |
| 2.2.1.1. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów | 50 |
| 2.2.1.2. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach wody morskiej | 52 |
| 2.2.1.3. Warunki pracy układu GC – MS | 53 |
| 2.2.1.4. Analiza jakościowa i ilościowa próbek osadów i wody morskiej | 53 |
| 2.2.2. Oznaczanie zawartości metali w próbkach osadów i wody morskiej | 55 |
| 2.2.2.1. Procedura oznaczania metali (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn) w próbkach osadów i wody morskiej | 55 |
| 2.2.2.2. Procedura oznaczania rtęci całkowitej w próbkach osadów i wody morskiej | 56 |
| 2.2.3. Oszacowanie toksyczności – biotesty | 57 |
| 2.2.3.1. Ocena toksyczności ostrej – test <i>Microtox</i> [®] | 57 |
| 2.2.3.2. Ocena toksyczności – test <i>Phytotoxkit</i> | 59 |
| 2.2.3.3. Ocena toksyczności chronicznej – test <i>Ostracodtoxkit FTM</i> | 60 |
| 2.3. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU ZALEGANIA WRAKU STATKU S/S STUTTGART | 62 |
| 2.4. POBIERANIE PRÓBEK | 63 |
| 2.5. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ | 67 |
| 2.5.1. Zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów i wody morskiej | 67 |
| 2.5.1.1. Kalibracja układu GC-MS | 67 |
| 2.5.1.2. Wyznaczenie parametrów walidacyjnych | 69 |
| 2.5.1.3. Oszacowanie niepewności | 71 |
| 2.5.1.4. Wyniki analiz próbek rzeczywistych | 71 |
| 2.5.2. Zawartość metali w próbkach osadów i wody morskiej | 77 |
| 2.5.2.1. Etap kalibracji | 77 |
| 2.5.2.2. Wyznaczenie parametrów walidacyjnych | 77 |
| 2.5.2.3. Oszacowanie niepewności | 77 |
| 2.5.2.4. Wyniki analiz próbek rzeczywistych | 79 |
| 2.5.3. Toksyczność próbek osadów i wody morskiej | 86 |

| | |
|---|-----|
| 2.6. WNIOSKI | 92 |
| 2.6.1. Porównanie uzyskanych wyników z wartościami wynikającymi z odpowiednich unormowań prawnych..... | 92 |
| 2.6.2. Źródła związków z grupy WWA i PCB obecnych w próbkach osadów..... | 94 |
| 2.6.3. Źródła metali obecnych w próbkach osadów..... | 100 |
| 2.6.4. Źródła toksyczności próbek osadów i wody morskiej..... | 104 |
| 2.6.5. Wpływ topografii terenu na uzyskane wyniki analiz..... | 111 |
| PODSUMOWANIE | 112 |
| STRESZCZENIE | 114 |
| ABSTRACT | 115 |
| LITERATURA | 116 |
| DOROBEK NAUKOWY | 127 |
| ZAŁĄCZNIK 1 | 129 |

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

| <i>Skrót/Akronim</i> | <i>Termin obcojęzyczny</i> | <i>Termin w języku polskim</i> |
|----------------------|---|--|
| AAS | <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> | Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna |
| BRT | <i>Brutto Register Tonne</i> | Tona Rejestrowa Brutto |
| BST | | Bojowe Środki Trujące |
| CV | <i>Coefficient of variation</i> | Współczynnik zmienności |
| DAF | <i>Deutsche Arbeitsfront</i> | Niemiecki Front Pracy |
| CVAAS | <i>Cold Vapour Atomic Absorption Spektrometry</i> | Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna z techniką zimnych par rtęci |
| DWT | <i>Deadweight Tonnage</i> | Nośność statku morskiego wyrażana w tonach |
| EC | <i>Effective Concentration</i> | Stężenie efektywne |
| GC | <i>Gas chromatography</i> | Chromatografia Gazowa |
| GT | <i>Gross Tonnage</i> | Tonaż brutto (statku morskiego) |
| HELCOM | | Komisja Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku |
| HMS | <i>His/Her Majesty's Ship</i> | Okręt Jego/Jej Królewskiej Mości |
| IAEA | <i>The International Atomic Energy Agency</i> | Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej |
| IDMS | <i>Isotope Dilution Mass Spektrometry</i> | Technika Spektrometrii Mas Rozcieńczenia Izotopowego |
| ITOPF | <i>The International Tanker Owners Pollution Federation Limited</i> | Międzynarodowe Stowarzyszenie Właścicieli Tankowców ds. Zanieczyszczeń |
| KdF | <i>Kraft durch Freude</i> | Siła przez Radość (organizacja) |
| LD | <i>Lethal Dose</i> | Dawka śmiertelna |
| LOD | <i>Limit of Detection</i> | Granica wykrywalności |
| LOQ | <i>Limit of Quantification</i> | Granica oznaczalności |
| MS | <i>Mass Spectrometry</i> | Spektrometria Mas |
| m/s | <i>motor ship</i> | Statek motorowy |
| MDL | <i>Method Detection Limit</i> | Granica wykrywalności metody analitycznej |
| MLQ | <i>Method Quantification Limit</i> | Granica oznaczalności metody analitycznej |
| MSD | <i>Mass Selective Detector</i> | Detektor Mas |
| NM | <i>Nautical Mile</i> | Mila morska |
| NPCA/NCPA | <i>The Norwegian Pollution Control Authority/The Norwegian Climate and Pollution Agency</i> | |
| NSDAP | <i>Nationalsozialistische Deutsche Arbeiterpartei</i> | Narodowosocjalistyczna Niemiecka Partia Pracy |

| | | |
|---------------|--|--|
| ORP | | <i>Okręt Rzeczypospolitej Polskiej</i> |
| PACPOL | <i>The Pacific Ocean Pollution Prevention Programme</i> | |
| PCB | <i>Polychlorinated Biphenyls</i> | Polichlorowane Bifenyle |
| PRO | | Polskie Ratownictwo Okrętowe |
| RF | <i>Response Factor</i> | Współczynnik odpowiedzi |
| RMS | <i>Royal Mail Steamer</i> | Statek Poczty Królewskiej |
| ROV | <i>Remotely Operated Vehicle</i> | Zdalnie sterowany pojazd (robot) podwodny |
| SIM | <i>Selected Ion Monitoring</i> | Monitorowanie wybranych jonów |
| s.m. | | Sucha masa |
| SPE | <i>Solid Phase Extraction</i> | Ekstrakcja do fazy stałej |
| SPREP | <i>The South Pacific Regional Environment Programme</i> | |
| s/s | <i>steam ship</i> | Statek parowy |
| SYKE | <i>Suomen ympäristökeskus</i> | Fiński Instytut Ochrony Środowiska |
| UNCLOS | <i>The United Nations Convention on the Law of the Sea</i> | Konwencja Narodów Zjednoczonych o Prawie Morza |
| USS | <i>United States Ship</i> | Okręt Stanów Zjednoczonych |
| WWA | | Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne |

WSTĘP

Świadomość szkodliwych następstw zanieczyszczenia środowiska morskiego pojawiła się dopiero w II połowie XX wieku. Przez długie lata utrzymywały się poglądy, że niezmiernie i pozostające w ciągłym ruchu masy wody morskiej mogą wchłonąć wszelkie nieczystości i odpady wprowadzone do środowiska morskiego w wyniku działalności człowieka, bez powodzenia trwałych, ujemnych zmian w jego funkcjonowaniu [1]. Zmiana sposobu myślenia i uznanie środowiska jako dziedzictwa ogólnoswiatowego spowodowała, iż problem zanieczyszczenia mórz i oceanów stał się problemem międzynarodowym o światowym znaczeniu.

Jedną z podstawowych cech zanieczyszczeń dostających się do wód morskich i oceanicznych jest ich rozprzestrzenianie i przenoszenie we wszechoceanie. W związku z tym proces degradacji środowiska morskiego zachodzi powoli. Jednakże na przestrzeni ostatnich stu lat uwidoczniły się przypadki wypadków morskich, których skutkiem było wprowadzenie do środowiska w krótkim czasie ogromnego ładunku zanieczyszczeń, głównie ropopochodnych, powodującego dewastację ekosystemów morskich. Spowodowało to zwrócenie uwagi ekologów, naukowców czy też polityków na transport morski jako najpoważniejsze źródło zanieczyszczenia środowiska morskiego przez produkty ropopochodne. Odzwierciedleniem tego było opracowanie szeregu aktów prawnych oraz strategii morskich o charakterze regionalnym czy międzynarodowym. Strategie planowanych działań będące efektem tych uregulowań prawnych nie uwzględniają jednak zagrożeń wynikających z zalegania na dnie zbiorników wraków statków, które zatoniły wraz z ładunkiem oraz zbiornikami z paliwem. W zbiornikach tych wraków znajdują się znaczne ilości paliwa oraz amunicja i broń chemiczna przewożona jako ładunek. Ze względu na czas, jaki upłynął od końca wojny i z powodu szybko postępującej w wodzie morskiej korozji pojawiło się groźne niebezpieczeństwo, jakim jest wydostające się z przerdzewiałych zbiorników wraków paliwo będące realnym zagrożeniem dla ekosystemów morskich i oceanicznych. Problem wraków zalegających na dnie akwenów wodnych uwidocznił się wraz z wyciekami substancji ropopochodnych z wraków takich statków i okrętów jak USS *Mississinewa* czy *s/s Skytteren*. Wycieki te unaocniły konieczność prowadzenia szczegółowych badań, których celem jest określenie ryzyka wystąpienia wycieku lub w przypadku, gdy wyciek już nastąpił, jego skutków dla środowiska morskiego. Jest to szczególnie istotne w przypadku Morza Bałtyckiego ze względu na intensywność działań wojennych prowadzonych na tym obszarze podczas II wojny światowej oraz jego szczególny

charakter jako akwenu (niewielkie rozmiary, mała głębokość, niski stopień zasolenia, ograniczona wymienialność wód z wszechoceanem).

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. DEFINICJA WRAKU

Dyskusję na temat problemu wraków mogących stanowić zagrożenie dla środowiska morskiego należy rozpocząć od sprecyzowania definicji wraku. Określenie, co rozumie się pod pojęciem wrak, jest istotne ze względu na określenie przedmiotu regulacji prawnej. Potocznie za wrak uważa się zatopioną lub poważnie uszkodzoną jednostkę pływającą, opuszczoną przez załogę. Na gruncie prawa międzynarodowego przez długi czas brak było definicji pojęcia wraku. W Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza z dnia 10 grudnia 1982 (*UNCLOS*) (Dz. U. z 2002 r., Nr 59, poz. 543), zawierającej normy regulujące korzystanie z morza, brak jest definicji wraku. W artykule 303 konwencji zawarte jest zobowiązanie Państw – Sygnatariuszy do ochrony obiektów o charakterze archeologicznym i historycznym znalezionych w morzu oraz współpracy w tym zakresie. W artykule tym zawarty jest również zakaz usuwania takich obiektów z dna morskiego w strefie przyległej bez zgody państwa nadbrzeżnego [2]. Natomiast zawarta w Konwencji o Ochronie Podwodnego Dziedzictwa Kulturowego z dnia 2 listopada 2001 definicja „podwodnego dziedzictwa kulturowego” obejmuje swoim zakresem *wszelkie ślady ludzkiej egzystencji o kulturowym, historycznym lub archeologicznym charakterze, które pozostawały częściowo lub całkowicie pod wodą, okresowo lub stale, przez co najmniej 100 lat, takie jak m.in. statki, samoloty, inne pojazdy lub ich części, wraz z ładunkiem (...)*.

Definicja wraku została wprowadzona do międzynarodowego prawa morskiego przez Międzynarodową Konwencję o Usuwaniu Wraków z dnia 18 maja 2007 roku (Konwencja z Nairobi). W przypadku tej konwencji za wrak uważa się:

- statek, który zatonął lub osiadł na mieliźnie;
- jakąkolwiek część statku, który zatonął lub osiadł na mieliźnie, włączając każdy przedmiot, który jest lub znajdował się na pokładzie statku;
- każdy przedmiot, który został zgubiony w morzu, a pochodził ze statku i zatonął, osiadł na mieliźnie lub dryfował na morzu;
- statek, w przypadku którego istnieje uzasadnione prawdopodobieństwo, że zatonię lub osiadł na mieliźnie, a wszelkie skuteczne działania podjęte w celu pomocy

jednostce lub ratowania każdej własności będącej w niebezpieczeństwie nie zostały jeszcze podjęte [3].

W przypadku powyższej konwencji należy zwrócić uwagę, iż nie ma ona zastosowania do okrętów wojennych oraz innych statków będących własnością lub wykorzystywanych przez państwo w celach niehandlowych (art. 4, pkt 2). Zapisy konwencji (punkt 3 artykułu 4) przewidują co prawda możliwość jej zastosowania do okrętów wojennych i statków rządowych, jednakże tylko przez państwo bandery, a nie przez państwo nadbrzeżne [2]. Również Konwencja o Ochronie Podwodnego Dziedzictwa Kulturowego wyłącza stosowanie jej przepisów do okrętów wojennych i statków państwowych poprzez odesłanie na podstawie art. 3 do zasad międzynarodowego prawa morskiego, zawartych m.in. w Konwencji *UNCLOS*.

1.2. KLASYFIKACJA WRAKÓW

Wraki statków tak samo jak statki można sklasyfikować w oparciu o wiele kategorii, jak np.: ich przeznaczenie, rodzaj napędu, zanurzenie, materiał konstrukcyjny kadłuba. W przepisach kodeksu morskiego (Ustawa z dnia 18 września 2001 r. Kodeks morski – Dz. U. z 2001 r., Nr 138, poz. 1545 z późn. zm.) znajduje się klasyfikacja statków morskich w oparciu o ich przeznaczenie. Dzieli je na:

- morskie statki handlowe, przeznaczone lub używane do prowadzenia działalności gospodarczej;
- statki morskie służące celom naukowo-badawczym, sportowym lub rekreacyjnym;
- statki morskie pełniące specjalną służbę państwową, tj. hydrograficzne, pożarnicze, lodołamacze itd.

Poza zakresem pojęcia statku morskiego pozostają okręty wojenne oraz jednostki pływające należące do organów Straży Granicznej i Policji (art. 6). Pośrednio w oparciu o powyższą klasyfikację można stwierdzić, iż podstawowym systemem klasyfikacji statków, a tym samym ich wraków, jest ich podział na okręty wojenne oraz statki (wszystkie pozostałe jednostki). W Konwencji o Morzu Pełnym (Dz. U. z 1963 r., Nr 33, poz. 187) okręt wojenny definiuje się jako *okręt należący do marynarki wojennej Państwa i noszący znaki zewnętrzne okrętów wojennych tego Państwa. Dowódca powinien być oficerem w służbie państwowej, jego nazwisko powinno znajdować się na liście oficerów marynarki wojennej, a załoga powinna być podporządkowana regulaminom dyscypliny wojskowej*. Definicja okrętu wojennego zawarta w artykule 28 konwencji *UNCLOS* jest zbliżona.

Innym równie istotnym parametrem klasyfikacyjnym może być klasyfikacja ze względu na wartość kulturową. Dzieli ona wraki na:

- wraki stanowiące znaleziska historyczne;
- wraki nieposiadające wartości kulturowej.

Wraki zidentyfikowane jako znaleziska historyczne stanowią źródło informacji o ówczesnej technologii budowy statków, handlu, rzemiośle oraz działalności wojennej. Wartość wraków wynika również z możliwości poznania dawnej kultury, obyczajów itd. [3].

Najistotniejszą z punktu widzenia badań dotyczących wpływu wraków na środowisko klasyfikacją wraków jest stosowany powszechnie podział ze względu na stopień zagrożenia dla środowiska na:

- stanowiące zagrożenie dla środowiska;
- niepowodujące zagrożenia dla środowiska.

Klasyfikacja ta dotyczy zarówno statków handlowych, jak i okrętów wojennych i przeprowadzona jest w oparciu o takie parametry, jak: stan wraku, rodzaj i ilość ładunku (głównie ropy naftowej i jej pochodnych oraz substancji chemicznych), jaki statek przewoził oraz ilość paliwa bunkrowego, służącego do napędzania jednostki [3].

1.3. WRAKI W WODACH MORSKICH I OCEANICZNYCH

Problem wraków zalegających na dnie mórz i oceanów można rozpatrywać na dwóch płaszczyznach:

- wrak może stanowić zagrożenie dla żeglugi;
- wrak może powodować znaczne szkody dla środowiska morskiego oraz ekosystemów przybrzeżnych.

Obecność współczesnych wraków w wodach morskich i oceanicznych spowodowana jest zwiększeniem się intensywności przewozów morskich jako opłacalnego źródła transportu.

Wzrost znaczenia ropy naftowej w XX wieku, zwłaszcza w motoryzacji i jako źródła surowców dla przemysłu, sprawił, że jej wydobycie, eksport i import oraz ceny mają znaczenie nie tylko gospodarcze, ale i polityczne. W 2007 roku wydobycie ropy naftowej osiągnęło poziom 85 milionów baryłek/dzień, z czego średnio 43 miliony baryłek/dzień zostało przetransportowanych morzem. W tabeli 1 przedstawione zostały dane dotyczące zużycia produktów ropopochodnych w skali globalnej [4].

Tabela 1. Globalne zużycie produktów ropopochodnych (baryłek/dzień)

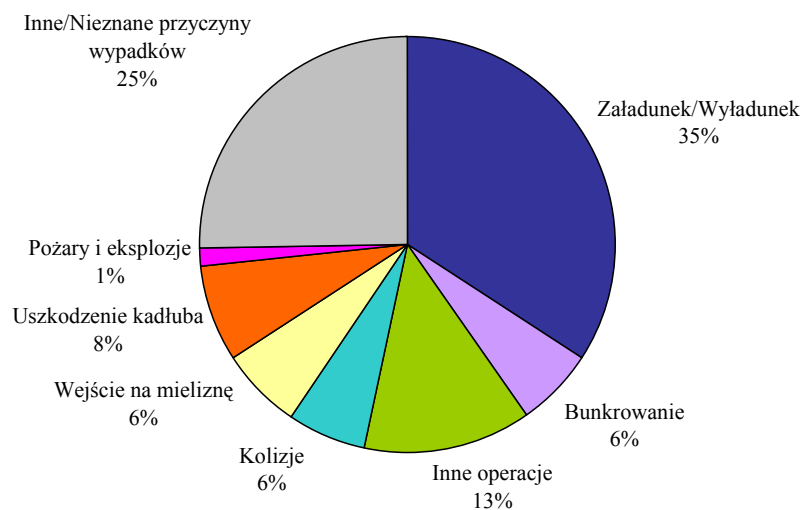
| 1980 | 1990 | 2000 | 2007 |
|------------|------------|------------|------------|
| 63 113 569 | 66 689 040 | 76 711 903 | 85 896 905 |

Ciągły wzrost zapotrzebowania na produkty naftowe jest główną siłą napędową poszukiwania nowych złóż, zarówno lądowych, jak i morskich oraz rozwoju względnie taniego i szybkiego sposobu transportu produktów ropopochodnych. Powoduje to projektowanie i budowanie tankowców oraz wzmożony ruch tych jednostek na szlakach żeglugowych. Pierwsze supertankowce zaczęły pływać po morzach już na początku lat 50. XX wieku. W 1959 roku zwodowano pierwszy zbiornikowiec o nośności powyżej 100 000 ton, a największy zbudowany zbiornikowiec – *Knock Nevis* (wcześniej pod nazwą *Jahre Viking*) (564 763 DWT) – został wprowadzony do eksploatacji w 1979 roku [5]. Szacuje się, że tonaż statków morskich zużywających paliwo płynne od roku 1914 do 1953 roku wzrósł z 1,5 mln do 81 mln BRT [6]. Z 71 929 statków pływających po całym świecie w 2007 roku znaczną część, bo ponad 11 000, stanowiły zbiornikowce do przewozu ropy i chemikaliowce o łącznym tonażu 232 757 000 GT. Z tej liczby część (prawie 10%) stanowiły tankowce o wielkości powyżej 60 000 GT i ponad 16% o wielkości pomiędzy 25 000 GT a 60 000 GT [7].

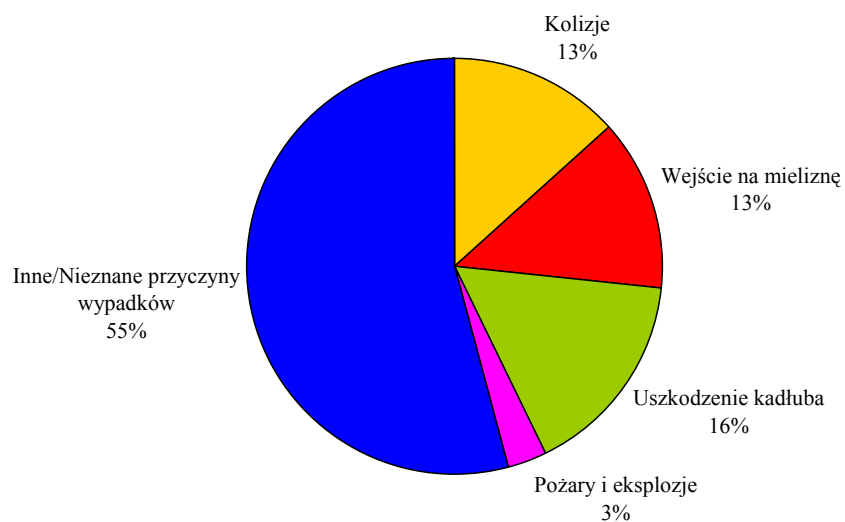
Pomimo iż transport morski jest generalnie jednym z najbardziej przyjaznych środowisku rodzajem transportu towarów, jednak istnieją też negatywne skutki tej działalności na morzu. Wynikają one z:

- normalnej eksploatacji statku – wytwarzane odpady, emisja do atmosfery, czyszczenie zaolejonych zbiorników, przeładunek w portach;
- sytuacji nadzwyczajnych – kolizje, awarie, zejście na mieliznę, przypadkowe wycieki;
- zamierzonych i celowych zrzutów ropy i jej produktów ze statków.

Na rysunku 1 i 2 przedstawione zostały operacje i przyczyny wypadków, których skutkiem były wycieki oleju [8]



Rysunek 1. Operacje i wypadki, których skutkiem były wycieki olejowe 1974-2008 (wg ITOPF).



Rysunek 2. Przyczyny wypadków, których skutkiem były wycieki olejowe 1974-2008 (wg ITOPF).

Pomimo iż głównym źródłem zanieczyszczenia mórz przez oleje ze statków jest ich eksploatacja, jednak największe zagrożenia dla wód morskich związane są z katastrofami tankowców lub awariami innych urządzeń pływających i eksploatowanych na morzu, tj. platform wiertniczych. Każda awaria zbiornikowca transportującego ropę i jej produkty stwarza potencjalną możliwość zanieczyszczenia zarówno wód, jak i brzegów przylegających do akwenów [9]. Ilość oleju wydostającego się ze statku podczas takiej katastrofy może osiągnąć poziom kilkuset tysięcy ton. W tabeli 2 zostały przedstawione największe katastrofy morskie, których skutkiem był wyciek oleju [10].

Tabela 2. Wypadki statków będące przyczyną wycieku oleju (w ilości powyżej 50 000 ton) (1960-2002)

| Rok | Nazwa tankowca | Miejsce wypadku | Ilość oleju rozlanego do morza (w tonach) |
|------|----------------------------|--------------------------|---|
| 1983 | <i>Castillo de Bellver</i> | Południowa Afryka | 267 007 |
| 1978 | <i>Amoco Cadiz</i> | Francja | 233 565 |
| 1988 | <i>Odysey</i> | Północny Atlantyk/Kanada | 146 599 |
| 1979 | <i>Atlantic Empress 2</i> | Trinidad i Tobago | 145 252 |
| 1991 | <i>Haven</i> | Włochy | 144 000 |
| 1979 | <i>Atlantic Empress 2</i> | Barbados | 141 102 |
| 1967 | <i>Torrey Canyon</i> | Wielka Brytania | 129 857 |
| 1972 | <i>Sea Star</i> | Oman | 128 891 |
| 1980 | <i>Irenes Serenade</i> | Grecja | 124 490 |
| 1971 | <i>Texaco Denmark</i> | Belgia | 107 143 |
| 1979 | <i>Independenza</i> | Turcja | 98 255 |
| 1969 | <i>Julius Schindler</i> | Portugalia | 96 429 |
| 1976 | <i>Urquiola</i> | Hiszpania | 95 714 |
| 1993 | <i>Braer</i> | Wielka Brytania | 85 034 |
| 1975 | <i>Jakob Maersk</i> | Portugalia | 82 503 |
| 1992 | <i>Aegean Sea</i> | Hiszpania | 74 490 |
| 1985 | <i>Nova</i> | Iran | 72 626 |
| 1996 | <i>Sea Empress</i> | Wielka Brytania | 72 361 |
| 1989 | <i>Khark 5</i> | Maroko | 70 068 |
| 1971 | <i>Wafra</i> | Południowa Afryka | 68 571 |
| 2002 | <i>Prestige</i> | Hiszpania | 63 000 |
| 1960 | <i>Sinclair Petrolore</i> | Brazylia | 60 000 |
| 1983 | <i>Assimi</i> | Oman | 53 741 |
| 1974 | <i>Yuyo Maru No. 10</i> | Japonia | 53 571 |
| 1971 | <i>ABT Summer</i> | Angola | 51 020 |
| 1992 | <i>Katina P.</i> | Południowa Afryka | 51 020 |
| 1964 | <i>Heimvard</i> | Japonia | 50 000 |

Pierwszym wypadkiem, który uzmysłowił społeczności międzynarodowej, jak tragiczny w skutkach może okazać się wypadek zbiornikowca, była katastrofa liberyjskiego tankowca *s/s Torrey Canyon*. Statek rozbił się 18 marca 1967 roku u wybrzeży Kornwalii. W wyniku wypadku do wód morskich wyciekło ponad 120 000 ton ropy. Rozbicie

zbiornikowca na pełnym morzu nigdy nie miało tak znaczących reperkusji, zarówno na morzu, jak i na przyległych brzegach [11]. Katastrofa tankowca *Torrey Canyon* była tym dla środowiska, czym katastrofa *Titanica* dla ludzi. Skutkiem było skażenie 120 mil wybrzeża Kornwalii w Wielkiej Brytanii i 80 kilometrów wybrzeża Francji. Niewyobrażalne straty poniosła populacja organizmów morskich oraz ptactwo morskie. Szacuje się, że odnowa ekosystemu po katastrofie trwała 6 lat. Katastrofy tankowców są zdarzeniami bardzo rzadkimi, jednakże ich skutki są czasami dramatyczne dla środowiska morskiego. Przykładowo zarejestrowane straty we flocie handlowej w latach 1939-1997 obejmują 21 486 statków handlowych o łącznym tonażu 76 mln ton brutto, z czego około jednej trzeciej (5 915 statków o pojemności brutto ponad 25 mln ton) zostało zatopionych w latach 1939-1946 [10]. Natomiast inni autorzy wskazują, iż podczas II wojny światowej zostało zatopionych ponad 7 800 jednostek, z czego ponad 860 stanowiły tankowce [12].

Obecność w wodach morskich i oceanicznych wraków statków i okrętów wojennych pochodzących z I i II wojny światowej spowodowana jest głównie działaniami wojennymi prowadzonymi na tych obszarach. Według szacunkowych danych najwięcej wraków spoczywa w wodach północnego Atlantyku i na obszarze południowego Pacyfiku [13]. Bitwy o Atlantyk i Pacyfik spowodowały, iż na dnie oceanów spoczywają „bomby ekologiczne” w postaci skorodowanych wraków statków i okrętów. Wydaje się być oczywiste, iż z powodu długiego zalegania w morskiej wodzie istnieje prawdopodobieństwo wycieku substancji ropopochodnych. Ryzyko wystąpienia wycieku związane jest z wieloma parametrami, które charakteryzują dany wrak (stan w chwili zatopienia, ilość i rodzaj przewożonego paliwa, czas przebywania w wodzie, głębokość zalegania), jak również środowiska, w którym się znajduje (zasolenie, działalność wiatrów, fal itd.).

Niebezpieczeństwo dla ekosystemów morskich stwarzają nie tylko produkty ropopochodne, które stanowią paliwo bądź też są przewożone jako ładunek, ale również skorodowana amunicja zawierająca m.in. bojowe środki trujące (*BST*) oraz przewożone chemikalia. W okresie od zakończenia II wojny światowej do 1948 roku na terytorium Niemiec siły sojusznicze odnalazły ponad 269 000 ton chemicznych środków bojowych i amunicji [14]. Znaczna część z nich została następnie zatopiona w morzu [15]. *BST* były zatapiane głównie na Morzu Bałtyckim, Oceanie Atlantyckim, Morzu Północnym i na obszarze Południowego Adriatyku [16]. Szacuje się, iż około 40 000 ton amunicji zawierającej nie więcej niż 13 000 ton bojowych środków chemicznych zostało zatopionych w Morzu Bałtyckim w okresie po II wojnie światowej [17]. Amunicja zatapiana była głównie na południowy wschód od Gotlandii, na wschód od Bornholmu i na południe od Małego

Bełtu [14]. Od 1945 do 1948 roku brytyjskie i amerykańskie siły okupacyjne zatopiły jeden z niemieckich statków handlowych na Morzu Norweskim i 41-43 statków w dwóch miejscach w cieśninie Skagerrak. Na pokładach statków znajdowało się około 150 000 ton broni chemicznej i amunicji konwencjonalnej [18]. Stosowano dwie techniki zatapiania broni chemicznej:

- wyrzucanie za burtę beczek lub skrzyń wypełnionych bronią chemiczną (głównie na Morzu Bałtyckim);
- zatapianie statków, na pokładach których znajdowały się *BST* (głównie na Morzu Północnym) [19].

Zatopiona amunicja spoczywa na dnie morza od 60 lat i stopień jej skorodowania, a tym samym prawdopodobieństwo uwolnienia szkodliwych substancji do środowiska, jest duże. Prawie wszystkie środki bojowe ulegają przemianom w mniej toksyczne substancje rozpuszczalne w wodzie. Jednak niektóre, tj. iperyt utwardzony czy adamsyt charakteryzują się niewielką rozpuszczalnością. Ze względu na małą rozpuszczalność i dużą gęstość związki te ostatecznie będą osiadać na dnie morza. Podwyższone poziomy stężeń tych związków mogą pojawić się w osadach w pobliżu zatopionej amunicji, jednak ich zasięg oddziaływania nie powinien być duży [14]. Wyniki badań 4 wraków zalegających w cieśninie Skagerrak przeprowadzone w 2002 roku wykazały, iż wraki nie były silnie skorodowane. Jednakże część stalowych osłon amunicji znajdującej się na pokładzie wraków była uszkodzona w wyniku daleko posuniętych procesów korozyjnych. W związku z tym najprawdopodobniej zawartość pojemników i pocisków wyciekła. Nie stwierdzono natomiast ostrych efektów toksycznych, których źródłem mogły być *BST* [20]. Nie ulega wątpliwości, iż amunicję zatopioną w Skagerrak można uznać za bardziej bezpieczną niż amunicję zatopioną w Morzu Bałtyckim. Fakt, że środki bojowe były wewnątrz kadłubów statków zapobiega ich dalszemu rozprzestrzenianiu się, podczas gdy amunicja wyrzucana za burtę ze statków może stanowić zagrożenie ze względu na możliwość wyłowienia jej przez rybaków lub wyrzucania na brzeg w wyniku działalności sił natury (sztormy) [14].

1.4. EKOLOGICZNE, EKONOMICZNE I SPOŁECZNE SKUTKI WYCIEKÓW SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH DO ŚRODOWISKA MORSKIEGO

Ekologiczne skutki wycieków uzależnione są od wielu czynników, takich jak właściwości fizykochemiczne rozlanego oleju oraz charakterystyki środowiska.

Transport rozlanego oleju na powierzchni wody morskiej uzależniony jest od dwóch procesów: rozprzestrzeniania się (*spreading*) i adwekcji [21]. W momencie wycieku olej rozlewa się na powierzchni wody, tworząc film [22]. Charakter warstwy oleju klasyfikuje się m.in. w oparciu o jej grubość: tzw. cienka warstwa ma grubość poniżej 10 μm , natomiast gruba często może mieć grubość kilku milimetrów lub nawet centymetrów [21]. Proces rozprzestrzeniania się plamy oleju na powierzchni wody jest efektem działania i równoważenia się sił napięcia powierzchniowego, lepkości i ciężkości. Natomiast rozprzestrzenianie się i przemieszczanie plamy oleju w wyniku procesu adwekcji uzależniony jest od działalności wiatru i fal. Przykładem może tu być katastrofa ekwadorskiego tankowca *Jessica*, który wszedł na mieliznę na skałach niedaleko wyspy San Cristobal na południowym wschodzie archipelagu Galapagos 16 stycznia 2001 roku, wypuszczając do morza ładunek 600 ton oleju napędowego i 300 ton paliwa bunkrowego [23]. To był największy wyciek, jaki kiedykolwiek miał miejsce na wyspach Galapagos i mógł spowodować nieodwracalne uszkodzenie wrażliwej morskiej fauny, specyficznej dla tego archipelagu. Jednakże w wyniku działalności wiatru i fal plama ropy przemieściła się daleko od brzegów San Cristobal. Ponadto, mieszania paliwa szybko uległa dyspersji w wodzie morskiej [24].

Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, takie jak rozpuszczanie, parowanie, dyspersja, utlenianie, degradacja mikrobiologiczna oraz wzajemne oddziaływanie olej/osad powodują zmianę składu chemicznego rozlanego oleju oraz zmniejszenie zawartości węglowodorów w wodzie morskiej i osadach.

Rozpuszczalność produktów ropopochodnych w wodzie jest ważnym parametrem charakteryzującym usuwanie i rozmieszczenie tych związków w środowisku morskim. Może wpływać na adsorpcję i desorpcję substancji na cząstkach osadu i zawiesinie oraz mieć wpływ na przekształcenie węglowodorów w procesach hydrolizy, fotolizy, utleniania, redukcji i rozkładu biologicznego w wodzie [25]. Rozpuszczalność węglowodorów w wodzie uzależniona jest od ich struktury i przeważnie spada ze wzrostem masy cząsteczkowej. Tempo i poziom, do którego węglowodory ropopochodne są w stanie ulec rozpuszczeniu w wodzie, uzależnione są od struktury związków, temperatury wody, działalności fal i wiatrów, rozprzestrzeniania się oleju oraz stopnia rozproszenia. Ciężkie frakcje są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, natomiast lżejsze frakcje, zawierające takie związki jak benzen czy toluen, są nieznacznie rozpuszczalne. Jednakże te związki są również najbardziej lotne i w związku z tym są bardzo szybko usuwane ze środowiska wodnego w wyniku parowania [26]. Szybkość procesu parowania zależy przede wszystkim od temperatury otoczenia, prędkości wiatru i właściwości oleju. Proces ten najintensywniej zachodzi w pierwszym

okresie po wycieku oleju. W ciągu kilku dni po dostaniu się produktów ropopochodnych do środowiska morskiego znaczna część (nawet do 75% lekkich frakcji) oleju może wyparować [27]. Strata lekkich frakcji poprzez ich odparowanie jest najważniejszą przyczyną szybkiej redukcji ilości rozlanego oleju. Jednakże skutkiem tego procesu jest wzrost gęstości i lepkości pozostałego na powierzchni wody morskiej oleju [28]. Po katastrofie tankowca *Exxon Valdez* znaczna część oleju (około 20-30%) wyparowała w kilka dni po wypadku, część (około 40%) została wyrzucona na ląd w Zatoce Księcia Williama, część natomiast (7-11%) na brzeg wzdłuż zachodniego wybrzeża Zatoki Alaskiej [29].

Trwałość warstwy oleju na powierzchni wody morskiej jest często limitowana przez proces dyspersji małych cząstek oleju lub emulsji oleju w wodzie morskiej. Olej znajdujący się na powierzchni wody morskiej może zostać rozproszony przez rozmaite procesy naturalne, na które wpływ ma działalność fal. Fale są w stanie rozbijać warstwę oleju na małe kropelki, ułatwiając mieszanie się go z wodą morską [30]. Ze względu na rodzaj procesów hydrodynamicznych, mających wpływ na proces dyspersji, rozróżnia się dyspersję poziomą i pionową [27]. Dyspersja pionowa odgrywa główną rolę w wymianie cząstek oleju pomiędzy warstwą oleju na powierzchni wody a wodą morską. Wiatr, fale i prądy morskie generalnie przyspieszają proces dyspersji [30]. Dyspersja zmniejsza wpływ rozlanego oleju na bentos żyjący na powierzchni wody oraz ułatwia rozkład biologiczny. Jednakże tworzy też większy rezerwuar substancji ropopochodnych w warstwie wodnej, zwiększając stężenie toksycznych substancji rozpuszczonych w wodzie, a tym samym powoduje zagrożenie m.in. dla ryb [31].

Działalność fal w środowisku morskim powoduje tworzenie się emulsji wody w oleju zwanej „musem czekoladowym” albo po prostu „musem” [27]. Tworzenie emulsji wody w oleju jest procesem, w którym krople wody (o średnicy mniejszej niż 0,1 mm) zostają zawieszone w warstwie oleju. Emulsje te mogą zawierać 20-80% wody morskiej i w ten sposób zwiększać objętość rozlanej substancji od trzech do pięciu razy [27, 32]. Utworzony mus może w wyniku działalności fal i wiatrów być przenoszony na duże odległości. Ponadto, należy zauważyć, iż struktura „musu czekoladowego” charakteryzuje się wysoką trwałością i w związku z tym jej utworzenie może spowodować osłabienie procesów rozkładu składników oleju [33]. Na przykład w wyniku katastrofy tankowca *Prestige* wiatry i prądy morza przemieściły emulsję powstałą z około 60 000 ton oleju do brzegu, zanieczyszczając ponad 800 km północno-zachodniego wybrzeża Hiszpanii [34]. Ponadto, niekorzystne warunki atmosferyczne, w szczególności silny wiatr, spowodowały zmycie części emulsji z brzegów z powrotem do morza oraz jej rozbitcie na fragmenty. Dowodem na to było znalezienie podczas badań w 2003 roku agregatów smolistej substancji (ang. *tar balls*)

o średnicach 1-20 cm. [35]. Również po katastrofie *Amoco Cadiz* wysokie fale szybko utworzyły trwałą emulsję wody w oleju zawierającą od 50 do 70% wody [36].

W środowisku morskim promieniowanie słoneczne może przekształcać składniki ropy naftowej lub jej produktów w procesie utleniania fotolitycznego [37]. Utlenianie fotolityczne jest ważnym etapem w procesie degradacji związków będących składnikami ropy. W wyniku tego procesu powstają różne produkty utleniania, takie jak: ketony alifatyczne i aromatyczne, aldehydy, kwasy karboksylowe, kwasy tłuszczowe, estry, epoksydy, fenole, chinony oraz alkohole alifatyczne i aromatyczne [38]. Efektem procesu jest powstanie związków bardziej podatnych na proces biodegradacji. Negatywnym skutkiem może być powstanie związków charakteryzujących się większą toksycznością niż związki pierwotne. Ze względu na to, iż produkty fotoutleniania są przeważnie lepiej rozpuszczalne w wodzie, są łatwiej przyswajane przez organizmy. Na przykład produkty fotoutleniania antracenu, benzo(a)pirenu, fluorantenu, fenantrenu i pirenu są bardziej toksyczne dla rzęsy garbatej (*Lemna gibba*) niż wyjściowe związki chemiczne [38].

Najważniejszym etapem w procesie samooczyszczania się wód jest proces biodegradacji. Rozkład biologiczny jest procesem, w którym przy udziale mikroorganizmów następuje całkowite lub częściowe przekształcenie substancji organicznych będących składnikami ropy naftowej lub jej produktów [39]. Naturalna zdolność ekosystemu do regeneracji po zanieczyszczeniu przez olej zależy nie tylko od dostępności określonego rodzaju flory bakteryjnej, ale również od jego współdziałania w trakcie procesu degradacji węglowodorów z innymi mikro- i makroorganizmami występującymi w ekosystemie [40]. Większość drobnoustrojów istniejących w wodzie morskiej jest zdolne do przekształcania wielu substancji chemicznych. W warunkach tlenowych przebieg procesów metabolicznych jest związany z wykorzystaniem tlenu jako akceptora wodoru. W warunkach, gdzie brak jest typowych substancji pokarmowych, bakterie mogą wyprodukować enzymy, które umożliwiają wykorzystanie nietypowych substratów jako źródła węgla i energii. W wyniku biochemicznego rozkładu organicznych substancji w środowisku wodnym powstają nowe substancje będące pośrednimi lub końcowymi produktami procesu metabolicznego. Większość bakterii występujących w wodzie powierzchniowej to bakterie aerobowe, które zużywają znaczne ilości tlenu do oddychania. Jednocześnie, w wyniku metabolizowania materii organicznej, bakterie tlenowe produkują energię [41]. Najszybciej degradacji ulegają alkanany (od C₈ do C₁₈) i alkeny. Węglowodory aromatyczne są odporne na rozkład mikrobiologiczny przede wszystkim ze względu na hydrofobowy charakter ich cząsteczek i nierozpuszczalność w wodzie [42]. Większa złożoność struktur węglowodorów, np. większa

ilość rozgałęzionych podstawników albo skondensowanych pierścieni aromatycznych spowalnia tempo rozkładu i zwiększa prawdopodobieństwo nagromadzenia częściowo utlenianych metabolitów. Szybkość rozkładu mikrobiologicznego jest różna i często jest ograniczona przez zawartość w wodach morskich związków azotu, fosforu i tlenu. Mała zawartość fosforu i azotu jest najczęściej czynnikiem ograniczającym tempo rozkładu mikrobiologicznego [43]. W wodach chłodnych o niskiej zawartości azotu i fosforu proces zachodzi wolniej. Pewną rolę odgrywa również forma, w jakiej olej występuje.

Oddziaływania pomiędzy cząstkami osadów dennych i składnikami produktów ropopochodnych w środowisku morskim mają istotne znaczenie zarówno w przypadku wystąpienia rozlewu olejowego, jak i jego usuwania [44]. Osady denne są ważnym elementem ekosystemów wodnych, ponieważ tworzą one niszę ekologiczną, w której rozwijają się organizmy bentosowe, żyjące na dnie wód oraz są źródłem składników odżywczych dla organizmów wodnych [45]. Ropa naftowa i produkty ropopochodne należą do tych zanieczyszczeń, które mogą gromadzić się w osadach dennych. Proces akumulacji substancji ropopochodnych jest spowodowany dużą pojemnością sorpcyjną składników osadów dennych [46]. Czas, podczas którego składniki oleju i produkty ich degradacji pozostają w osadach dennych, zależy od wielu czynników, takich jak: rodzaj osadu, temperatura, rodzaj oleju, zawartość składników odżywczych, tempo rozkładu biologicznego itd. [47]. Na przykład rok po katastrofie tankowca *Exxon Valdez* całkowita zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w próbkach osadów pobranych z obszaru silnie zanieczyszczonego w wyniku wypadku tankowca była od 4 do 8 razy wyższa niż w próbkach odniesienia.

W każdym przypadku rozlewy olejowe stanowią zagrożenie dla flory i fauny morskiej oraz powodują szkody w ekosystemach morskich i brzegowych. Wiele substancji będących składnikami ropy wykazuje działanie toksyczne i rakotwórcze i w związku z tym oddziałuje negatywnie na plankton, ryby i ssaki żyjące w morzu. Przede wszystkim jednak pokrycie wody filmem olejowym powoduje odcięcie dopływu tlenu i światła słonecznego. Rozlewy olejowe w środowisku morskim mogą powodować zarówno ostre (krótkotrwałe), jak i chroniczne (długotrwałe) skutki dla ekosystemów morskich. Rozlany olej stanowi największe zagrożenie dla flory i fauny, która ma z nim bezpośredni kontakt. Wpływ substancji ropopochodnych obecnych w środowisku morskim na florę i faunę zależy od wielu czynników, takich jak:

- rodzaj oleju (gęstość, lepkość, skład chemiczny, toksyczność);
- szybkość rozprzestrzeniania oleju;

- miejsce wystąpienia rozlewu olejowego (bliskość siedlisk ptaków oraz obszarów chronionych, wrażliwość ekosystemów);
- czas wystąpienia rozlewu (okres migracji ptaków) [48].

Jednym z najbardziej oczywistych i widocznych skutków zanieczyszczenia mórz i oceanów ropą naftową i jej produktami jest śmiertelność ptaków morskich. Ropa naftowa poprzez zlepianie piór powoduje utratę właściwości izolacyjnych upierzenia. W związku z tym zimna woda szybko dociera do skóry, powodując hipotermię i w efekcie ptak zamarza. Ponadto, sklejenie piór powoduje, iż ptaki nie mogą latać, a w przypadku próby pływania mogą tonąć. Próby oczyszczenia upierzenia z oleju i spożywanie zanieczyszczonego pokarmu powodują, iż do organizmów ptaków dostają się substancje toksyczne, mogące powodować uszkodzenie płuc, nerek, wątroby czy żołądka. W literaturze można znaleźć informacje, że od 80 000 do 150 000 ptaków morskich zimujących w Zatoce Biskajskiej zginęło w wyniku wypadku tankowca *Erika* [49]. Trudna do oszacowania ilość morskich ptaków zginęła w wyniku rozlewu olejowego będącego skutkiem katastrofy *Exxon Valdez*. Oszacowano, iż podczas kilku dni po wypadku śmierć poniosło 250 000 osobników [48]. Ponad 4000 ptaków zginęło w wyniku wycieku z tankowca *Prestige*, a ponad 40 000 ptaków zostało rannych. Ponadto, szkodliwe substancje zostały przeniesione od upierzenia ptaków do wysiadywanych jaj. Olej spowodował zatkanie porów służących wymianie gazowej i zarodki udusiły się [50].

Olej wypuszczony do środowiska morskiego pokrywa powierzchnię wody cienką warstwą [51]. Pokrycie powierzchni wody warstwą substancji ropopochodnej powoduje utrudnienia w wymianie gazowej, jak również przyczynia się do ograniczenia dopływu światła słonecznego [25]. Skutkiem tego jest zmniejszenie intensywności procesów fotosyntezy i w związku z tym ograniczenie populacji roślin i organizmów morskich. Na przykład katastrofa *Exxon Valdez* spowodowała zmniejszenie populacji alg morskich *Zostera marina* poprzez zmniejszenie gęstości kolonii oraz intensywności kwitnienia. Powrót do stanu sprzed wypadku nastąpił po dwóch latach. Ponadto, skutki wycieku były przez kilka miesięcy po wycieku katastrofalne dla organizmów bentosowych ze względu na zmniejszenie się ilości tlenu [52]. Produkty ropopochodne obecne w wodzie mogą również wpływać niekorzystnie na ryby. Jako przejawy takiego oddziaływania można wymienić:

- zanieczyszczenie skrzel;
- wchłanianie ksenobiotyków wraz z pobieraną wodą;
- pobieranie zanieczyszczeń wraz z pokarmem.

Ryby, które miały na kontakt z substancją olejową, mogą być narażone na zmiany w układzie oddechowym oraz pokarmowym, zaburzenia wzrostu, zmiany biochemiczne i na

poziomie komórkowym, problemy reprodukcyjne [50]. Skutkiem tych procesów może być choroba lub śmierć. W dodatku toksyczne substancje mogą być akumulowane w tkankach organizmów morskich i przenoszone w łańcuchu pokarmowym od fitoplanktonu poprzez ryby do ssaków morskich. W ten sposób ptaki drapieżne i morskie drapieżniki stojące na szczycie piramidy pokarmowej otrzymują to wszystko, co zostało wchłonięte w kolejnych ogniach łańcucha pokarmowego. Ocenia się, że przy przejściu z jednego poziomu troficznego na drugi – wyższy poziom, ilość zakumulowanych toksycznych substancji może zwiększać się 3-5 razy. Toksyczne substancje mogą być przeniesione nie tylko od jednego do drugiego gatunku, ale też od jednego do drugiego pokolenia w ramach tego samego gatunku. Proces akumulacji węglowodorów ropopochodnych w tkankach i narządach organizmów morskich jest uzależniony od biologicznej dostępności węglowodorów, czasu trwania narażenia i zdolności organizmów do przemian metabolicznych [27]. Proces ten jest możliwy, ponieważ węglowodory i inne składniki oleju wykazują właściwości lipofilowe i są łatwo przyswajane przez organizmy. Przykładem mogą tu być małże, które posiadają zdolność filtrowania wody. W wielu przypadkach małże używane są jako wskaźniki zanieczyszczenia środowiska węglowodorami, ponieważ mają większy niż inne organizmy morskie potencjał akumulowania węglowodorów w swoich tkankach. W organizmach małżów, które przeżyły w środowisku zanieczyszczonym substancjami ropopochodnymi, obserwowano wyższe stężenia tych substancji niż w wodzie. Jednakże, kiedy organizmy przeniesione zostały do czystej wody, po ośmiu dniach nastąpił spadek poziomu zanieczyszczeń w tkankach o ponad 90%. Powrót do poziomu tła nastąpił po 16 dniach [26].

Podobnie jak ptaki morskie ssaki mają kontakt z olejem rozlanym na powierzchni wody morskiej. Do grupy ssaków morskich narażonych na działanie toksycznych substancji będących składnikami paliwa można zaliczyć: wydry morskie, fok, lwy morskie, morsy, wieloryby, morświny, delfiny i niedźwiedzie polarne. Wrażliwość ssaków morskich na zanieczyszczenia olejowe jest zmienna i uzależniona od wielu czynników [48]. Szkody związane są, tak samo jak w przypadku ptaków, z problemem hipotermii spowodowanej obłepieniem futra przez ropę. Zanieczyszczenie ryb i innych organizmów będących pokarmem dla ssaków morskich powoduje, iż drapieżniki przyjmują pokarm wraz z substancjami toksycznymi. Ponadto, zanieczyszczone olejem ryby i inne zwierzęta nieprzyjemnie pachną i smakują, a w związku z tym drapieżniki nie są w stanie zjeść upolowanej zdobyczy i zaczynają głodować. Czasami miejscowa populacja organizmów będących składnikami diety drapieżników jest tak zniszczona, iż występuje deficyt zasobów pokarmowych [50]

Wycieki olejów mają również poważne konsekwencje gospodarcze i społeczne. Potencjalnym skutkiem wycieku może być:

- utrata walorów przyrodniczych, a tym samym spadek atrakcyjności obszaru nadmorskiego, co może spowodować obniżenie dochodów z turystyki;
- czasowe wstrzymanie połowów ze względu na skażenie wód oraz zanieczyszczenie łodzi i urządzeń połowowych, a tym samym zachwianie sektora rybołówstwa i przetwórstwa rybnego.

Efektom tego jest zahamowanie rozwoju gospodarczego regionu dotkniętego katastrofą oraz wzrost napięć społecznych wśród mieszkańców tego obszaru. Wycena kosztów społecznych wycieku ropy jest bardziej skomplikowana niż zwykle oszacowanie kosztów przeprowadzane dla celów odszkodowawczych. W ujęciu bardziej ogólnym wycena ta obejmuje koszty prywatne i publiczne. Koszty prywatne są związane z sektorem rybołówstwa (połowy, transport, przetwórstwo) oraz turystyki na obszarach przybrzeżnych. Są to koszty prywatne, ponieważ dotyczą ograniczonej grupy osób i są związane z działalnością gospodarczą. Publiczne koszty są często utożsamiane z kosztami oczyszczenia i przywrócenia do stanu sprzed wypadku [53]. Koszty bezpośrednie związane są głównie z usunięciem skażenia i obejmują koszt sprzętu wykorzystywanego do walki z zanieczyszczeniem olejowym (statki, cedzidła itp.) oraz koszt personelu zaangażowanego w operację. Wydatki bezpośrednie w tych kwestiach są łatwe do wyceny, ponieważ są powiązane z cenami usług i towarów. Trudniejsze do oszacowania są koszty pośrednie wynikające ze skażenia [54]. Utrata możliwości oferowania usług rekreacyjnych dla mieszkańców (korzystanie z plaż, krajobrazów etc.) oraz utrata wartości dziedzictwa kulturowego są kosztami społecznymi niemożliwymi do zrekompensowania, gdyż nie są dostępne na rynku, dlatego też ich wartości handlowe nie istnieją. Co więcej, nie istnieją wiarygodne metody oszacowywania niehandlowej wartości utraty dóbr wspólnych [53]. Tytułem przykładu w tabeli 3 przedstawiono informacje o kosztach poniesionych przez korporację *Exxon* po katastrofie w 1989 tankowca *Exxon Valdez* w Zatoce Księcia Williama (Alaska). Skutkiem katastrofy było wypuszczenie do środowiska 42 milionów litrów ropy naftowej, która zanieczyściła około 1990 km linii brzegowej [55].

Tabela 3. Koszty poniesione przez korporację *Exxon* jako skutek wycieku z tankowca *Exxon Valdez* (w milionach dolarów) [56]

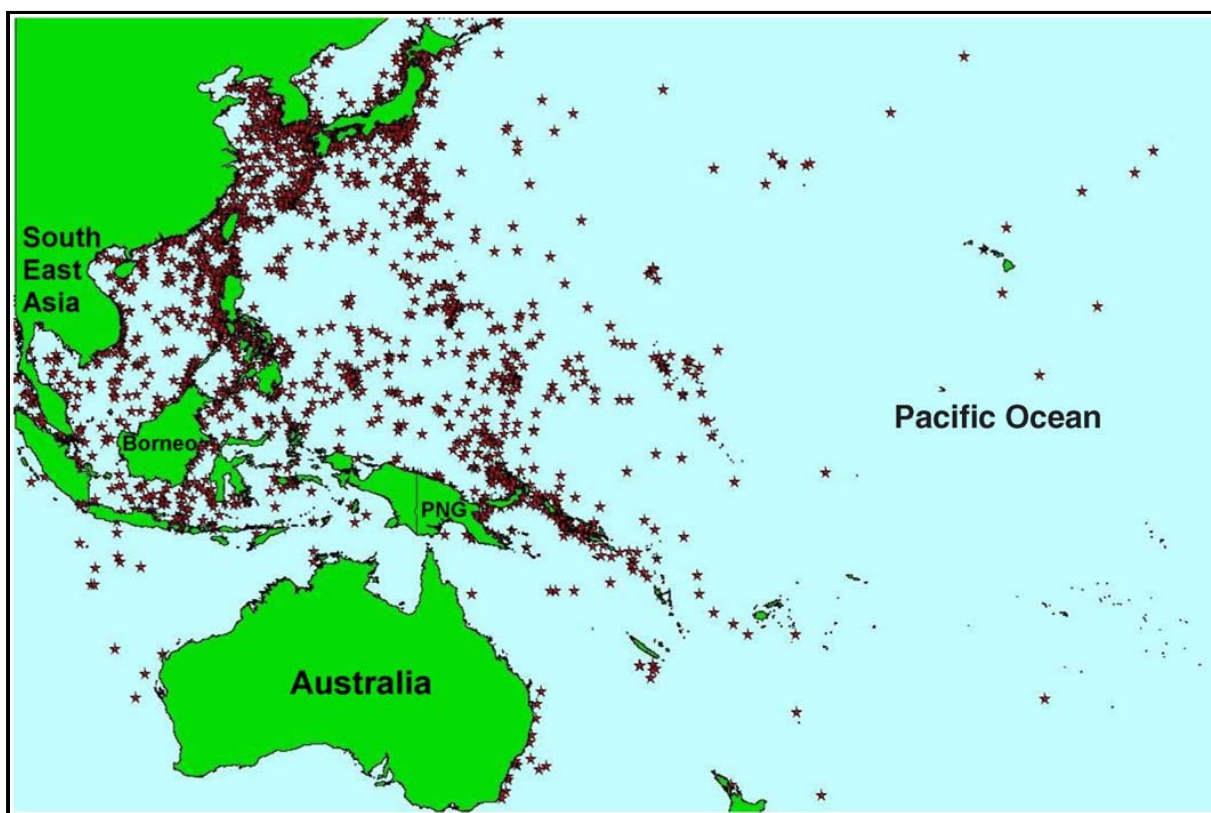
| Koszty bezpośrednie (1989, 1990) | |
|--|--------------|
| Oczyszczanie | 2 000 |
| Odszkodowanie-rybacy | 300 |
| Koszty poniesione na podstawie ugody sądowej (1991–2001) | |
| Oszacowanie szkód | 214 |
| Ochrona siedlisk | 375 |
| Koszty administracyjne | 35 |
| Badania naukowe, monitoring i przywrócenie do stanu sprzed wypadku | 180 |
| Przywrócenie do stanu sprzed wypadku – rezerwa | 108 |
| Odsetki pomniejszone o opłaty sądowe | 12 |
| Całkowite koszty | 3 224 |

W 1994 roku sąd stanu Alaska orzekł o zapłacie przez *Exxon Mobil* 287 mln dolarów jako rekompensatę dla rybaków i 5 mld dolarów odszkodowania. Odwołanie koncernu *Exxon* spowodowało, iż w 2006 roku sąd apelacyjny zmniejszył kwotę odszkodowania, wyceniając straty na 2,5 miliarda dolarów, czyli na połowę pierwotnej kwoty. W 2008 roku kwota odszkodowania została ponownie zmniejszona przez Sąd Najwyższy Stanów Zjednoczonych do 507 mln dolarów [57].

1.5. WYBRANE STRATEGIE, PROGRAMY I PROJEKTY IDENTYFIKACJI WRAKÓW I ZAPOBIEGANIA ZANIECZYSZCZENIOM POCHODZĄCYM Z WRAKÓW

Potwierdzone przez wyniki badań występowanie zagrożenia dla ekosystemów morskich i nowe możliwości łatwiejszej penetracji wraków doprowadziły do wzrostu zainteresowania tym problemem oraz podjęcia działań zmierzających do uregulowania ich stanu prawnego [2]. Skuteczne próby identyfikacji wraków oraz określenia zagrożenia, jakie mogą powodować, zostały podjęte na obszarze południowej części Pacyfiku w ramach programu *Pacific Ocean Pollution Prevention Programme (PACPOL)*, dotyczącego zanieczyszczeń pochodzących ze statków i będącego częścią *The South Pacific Regional Environment Programme (SPREP)*. Obszar wschodniej Azji i Pacyfik był podczas II wojny światowej areną intensywnych działań wojennych wojsk japońskich i amerykańskich. Takie bitwy jak *Pearl Harbour*, *Guadalcanal* czy *Midway* nie tylko miały istotny wpływ na przebieg II wojny światowej, ale powodowały olbrzymie straty ludzkie i materialne. Efektem tego są spoczywające w wodach Pacyfiku wraki statków i okrętów, które zatoneły wraz z ładunkiem i zbiornikami z paliwem [3]. W związku z tym na dnie oceanu spoczywają prawdziwe „bomby ekologiczne” zawierające paliwo, smary, substancje chemiczne lub

niewybuczy artyleryjskie. Na rysunku 3 zostało przedstawione rozmieszczenie wraków na obszarze Pacyfiku i Południowej Azji [58].



Rysunek 3. Rozmieszczenie wraków pochodzących z II wojny światowej na obszarze Pacyfiku i Południowej Azji (baza *SPREP*) [58].

Jednym z takich statków był tankowiec *USS Mississinewa*. Tankowiec zatonął w 1944 roku w pobliżu atolu *Ulithi* (Sfederowane Stany Micronezji) z ładunkiem 19 milionów litrów benzyny lotniczej i oleju napędowego. W 2001 roku w wyniku burzy tropikalnej, która przeszła nad tym obszarem, nastąpił wyciek z wraku szacowany na około 68 000-91 000 litrów w ciągu 60 dni [59]. Skutkiem prawnym tego wydarzenia było opracowanie regionalnej strategii dotyczącej zanieczyszczeń pochodzących z wraków. W ramach programu *PACPOL* sformułowano regionalną strategię dotyczącą zanieczyszczeń pochodzących z wraków, której celem było:

- zapobieganie/zminimalizowanie szkód w środowisku morskim i ekosystemach przybrzeżnych spowodowanych wyciekami z wraków pochodzących z II wojny światowej;
- zapewnienie szczególnej ochrony wrakom będącym grobami wojennymi oraz prowadzenia badań z poszanowaniem pamięci ofiar katastrofy [58].

Na strategię działań składało się 5 następujących etapów:

- gromadzenie i analiza danych dotyczących wraków – miejsce zatonięcia, dostęp do wraku, rodzaj ładunek;
- ogólna ocena ryzyka dla środowiska (wysokie, średnie, niskie);
- szczegółowa analiza ryzyka dla środowiska – specyficzna ocena według stopnia ryzyka;
- propozycja rodzaju interwencji (w przypadku wysokiego ryzyka – próba odpompowania niebezpiecznego ładunku, w przypadku niskiego ryzyka – monitorowanie),
- zagadnienia dotyczące wymagań logistycznych, budżetu, odpowiedzialności [59].

Efektom wprowadzenia niniejszej strategii było stworzenie bazy zawierającej informacje o ponad 3800 wrakach, z czego ponad 330 stanowiły tankowce [59]. Stworzenie powyższej bazy danych stało się impulsem do stworzenia podobnej bazy zawierającej informacje o zatopionych podczas II wojny światowej wrakach na obszarze Atlantyku, Morza Śródziemnego i Oceanu Indyjskiego (*AMIO*). Nowa baza danych geograficznych, choć nadal znajdują się w początkowej fazie rozwoju, zawiera informację o lokalizacji ponad 3 950 statków (o tonażu powyżej 1 000 ton), z których 529 stanowią tankowce [12].

Innym regionem geograficznym, gdzie występuje duże nagromadzenie wraków tankowców, statków pasażerskich i rybackich, jest Zatoka Meksykańska. Akwen ten był w latach II wojny światowej obszarem dużej aktywności niemieckich okrętów podwodnych. Związane to było z istnieniem morskiego szlaku transportu ropy wykorzystywanej w przemyśle oraz przez amerykańską marynarkę wojenną. Szacuje się, że w 1942 roku zostało zatopionych 56 statków handlowych, a kolejne 14 zostało uszkodzonych [60]. W 2004 roku interdyscyplinarny zespół składający się z archeologów, biologów, filmowców, oceanografów wziął udział w projekcie *Deep Wreck Project*, którego celem było udokumentowanie stanu 6 wraków zlokalizowanych na dnie Zatoki Meksykańskiej oraz przeprowadzenie badań biologicznych i archeologicznych próbek pobranych na obszarze zalegania tychże wraków [61]. Projekt składał się z dwóch części: biologicznej i archeologicznej. Celem projektu w aspekcie archeologicznym było:

- określenie rodzaju konstrukcji, bandery, dawnego i obecnego właściciela oraz ładunku;
- oszacowanie stanu jednostki w chwili zatonięcia i w chwili obecnej, obecnego i przyszłego wpływu na środowisko oraz tempa zmian zachodzących w środowisku;

- ustalenie zasięgu rumowiska;
- określenie warunków w celu zakwalifikowania do Narodowego Rejestru Miejsc Historycznych Stanów Zjednoczonych (*U.S. National Register of Historic Places*);
- oszacowanie zmian stabilności ekosystemu spowodowane zanieczyszczeniami pochodzącymi z wraków [62].

Natomiast część biologiczna projektu była ukierunkowana na takie zagadnienia, jak:

- scharakteryzowanie środowiska – głębokość, rodzaj osadów, rodzaj dna, prądy itd.;
- oszacowanie biologicznych skutków oddziaływania wraków będących sztucznymi rafami;
- określenie fizycznych i biologicznych zmian w osadach dennych w porównaniu do osadów pobranych z miejsc odległych od wraków;
- pobranie próbek w celu oznaczenia składu gatunkowego oraz innych analiz, np. izotopowych;
- określenie rozmieszczenia przestrzennego ryb i bezkręgowców bytujących na obszarach zalegania wraków na podstawie zdjęć oraz pobranych próbek [62].

Efektem realizacji projektu było oszacowanie stanu jednostek, ich tempa pogarszania się, jak również potencjalnego zagrożenia dla środowiska morskiego Zatoki Meksykańskiej.

W rejonie Morza Bałtyckiego państwem, które jako pierwsze zwróciło uwagę na problem wraków jako realnego źródła zanieczyszczenia środowiska, była Finlandia. Fiński Instytut Ochrony Środowiska (*SYKE*) we współpracy z Fińską Marynarką Wojenną i Strażą Graniczną od 1987 roku prowadzi badania, których celem jest identyfikacja wraków oraz ocena ryzyka dla środowiska wynikająca z ich obecności w fińskich wodach morskich. Większość zidentyfikowanych wraków została sklasyfikowana ze względu na potencjalne ryzyko wycieku oleju lub substancji chemicznych oraz ilość paliwa znajdującego się na statku. Klasyfikacja obejmuje 4 kategorii wraków [63].

Kategoria 1 – wraki zawierające ponad 100 ton ropy naftowej.

Kategoria 2 – wraki prawdopodobnie zawierające ponad 100 ton ropy.

Kategoria 3 – wraki zawierające od 10 do 100 ton ropy.

Kategoria 0 – wraki zawierające mniej niż 10 ton ropy.

Na podstawie uzyskanych informacji oraz po zaobserwowanych wyciekach Fińskie Ministerstwo Środowiska podjęło decyzję m.in. o usunięciu paliwa z amerykańskiego frachtowca *s/s Park Victory*, który zatonął w 1947 roku niedaleko wyspy *Utö*. Operacja usuwania paliwa została przeprowadzona w latach 1994-2000 i kosztowała ok. 3,6 mln €. W sumie usunięto 410 m³ ropy naftowej [63].

Strategicznym obszarem, na którym prowadzono intensywne działania zbrojne podczas II wojny światowej, były cieśniny duńskie, m.in. Skagerrak, łączący Morze Bałtyckie z Morzem Północnym. W latach 2003-2007 państwa skandynawskie – Dania, Szwecja i Norwegia oraz Unia Europejska podjęły współpracę w ramach projektu *Forum Skagerrak II*. Projekt *Forum Skagerrak II* był kontynuacją projektu *Forum Skagerrak I*. Celem projektu było rozszerzenie zakresu wiedzy o Skagerrak i wdrożenie konkretnych działań na rzecz zwiększenia atrakcyjności tego regionu. W ramach jednego z obszarów programu (WP2: Substancje niebezpieczne, odpady i rozlewy olejowe) przeprowadzona została identyfikacja zatopionych na obszarze Skagerrak wraków oraz oszacowano ich wpływ na środowisko. Pierwszym etapem projektu było zebranie informacji dotyczących statków, które zatonęły w Skagerrak w oparciu o następujące kryteria:

- zarejestrowany tonaż co najmniej 100 ton;
- zatopienie po 1914 roku;
- stosowanie ropy naftowej, oleju napędowego lub innego podobnego paliwa,
- przewożenie ładunków niebezpiecznych, tj. paliwa, amunicja, *BST* itd. (nawet jeśli nie spełniały trzech pierwszych kryteriów) [64].

W oparciu o powyższe kryteria stworzono bazę zawierającą informacje o 261 wrakach stanowiących zagrożenie dla ekosystemów morskich [54]. Większość z wraków pochodzi z czasów II wojny światowej i dotknięta jest daleko posuniętym procesem korozji. Najbardziej znanym i zbadanym wrakiem jest wrak statku *s/s Skytteren*. Statek *s/s Skytteren* zatonął podczas próby ucieczki z portu Göteborg w 1942 roku. Oszacowano, iż w zbiornikach znajdowało się około 6 000 m³ oleju lekkiego. Z obliczeń wykonanych przez Szwedzką Straż Przybrzeżną w 2005 roku wynika, iż z wraku może wydobywać się nawet do 1 000 litrów oleju na dobę [54]. Obliczenia powtórzone w 2006 roku wykazały, że zasięg oddziaływania wycieku nie uległ zmianie. Podczas lotów przeprowadzonych w 2007 roku nad obszarem zatopienia statku *s/s Skytteren* nie zauważono żadnych oznak wycieków, co może oznaczać, iż cały olej wyciekł lub poza olejem lekkim w zbiornikach wraku znajdował się olej ciężki mogący opadać na dno zbiornika wodnego [54].

Przypadek wraku statku *s/s Skytteren* pokazuje, iż istnieje paląca potrzeba opracowania długookresowych planów działania dotyczących systematycznej identyfikacji wraków oraz oszacowania zagrożenia, które mogą powodować. Dokładna identyfikacja jest konieczna w celu podjęcia decyzji o remediacji [3]. Przykładem państwa posiadającego szczegółową bazę danych dotyczącą wraków mogących stanowić zagrożenie dla środowiska jest Norwegia. Program zapoczątkowany w 1991 roku, w ramach działalności *Norwegian*

Pollution Control Authority (NPCA) (obecnie – *The Norwegian Climate and Pollution Agency*), ukierunkowany na identyfikację, lokalizację i ocenę zasięgu oddziaływania wraków zapewnił możliwość stworzenia bazy zawierającej informację o ponad 2000 wraków o tonażu powyżej 100 GRT, które zatoniły na wodach terytorialnych Norwegii po 1914 roku [65]. Utworzenie powyższego projektu nie było skutkiem zaobserwowanego wycieku, ale świadomości norweskich władz dotyczącej powagi problemu i ewentualnych skutków wycieków. Pierwszym etapem projektu było poszukiwanie informacji dotyczących statków, które zatoniły na wodach terytorialnych Norwegii, w archiwach norweskich i zagranicznych [3]. Wraki zostały zaliczone do trzech grup ze względu na stopień niekorzystnego oddziaływania na ekosystem:

C – wraki o wysokim stopniu zagrożenia dla środowiska;

P – wraki mogące powodować zagrożenie;

N – wraki niepowodujące zagrożenia [65].

W 1993 roku specjaliści z agencji *NPCA* rozpoczęli systematyczne badania wraków, rozpoczynając od jednostek zakwalifikowanych do klasy C. W ramach programu przeprowadzona została operacja odpompowania paliwa z wraku niemieckiego krążownika *Blücher*, który zatonął w 1940 roku w fiordzie Oslo. Podczas operacji udało się usunąć 60-80% paliwa zalegającego w zbiornikach wraku krążownika [3].

W Polsce brak jest rządowego programu poszukiwania, identyfikacji i monitorowania wraków mogących stanowić zagrożenie dla środowiska morskiego. Znajdujące się w polskich obszarach morskich wraki są odnajdywane i identyfikowane w wyniku działalności takich instytucji, jak: Centralne Muzeum Morskie w Gdańsku, urzędy morskie, Biuro Hydrograficzne Marynarki Wojennej w Gdyni, Instytut Morski w Gdańsku czy też entuzjastów nurkowania na wrakach. Jednakże prace podwodne prowadzone przez naukowców z Centralnego Muzeum Morskiego dotyczą wraków posiadających dużą wartość historyczną, natomiast działania prowadzone przez pracowników urzędów morskich i Biura Hydrograficznego Marynarki Wojennej RP skupiają się głównie na zapewnieniu bezpieczeństwa żeglugi cywilnej i wojskowej. Natomiast Instytut Morski w Gdańsku jest instytucją badawczo-rozwojową prowadzącą działalność na morzu oraz w strefie przybrzeżnej zarówno dla administracji morskiej RP, jak i różnych podmiotów gospodarczych m.in. w zakresie wykonywania kompleksowych pomiarów w środowisku morskim (oceanograficzne, geologiczne, geofizyczne, biologiczne, chemiczne).

1.6. OCENA RYZYKA ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA MORSKIEGO PRZEZ SUBSTANCJE POCHODZĄCE Z WRAKÓW

Pierwszym etapem badań ukierunkowanych na ocenę oddziaływania wraków lub/i ich pozostałości na ekosystemy powinna być identyfikacja wraku, jego położenia oraz ładunku, jaki przewoził. Należy rozpatrzeć trzy sytuacje:

- wrak został odnaleziony i zidentyfikowany;
- odnaleziony został niezidentyfikowany wrak,
- na podstawie zebranych danych prowadzone są poszukiwania określonego wraku.

W przypadku, gdy wrak został zidentyfikowany, a jego położenie dokładnie określone, należy zebrać i przeanalizować dane archiwalne dotyczące jednostki i ładunku, jaki przewoził w chwili zatonięcia. W przypadku wraków statków, które zatoniły podczas II wojny światowej, bardzo często brak jest takich informacji. Ponadto, w celu lokalizacji paliwa i ładunku korzystnie byłoby uzyskać rysunki konstrukcyjne jednostki lub, jeśli nie są one dostępne, jednostki tej samej lub podobnej klasy. Rodzaj statku, jego konstrukcja, wiek oraz przeznaczenie bardzo często determinują ilość i rodzaj paliwa lub ładunku. Równie istotną informacją jest przyczyna zatonięcia. O wiele bardziej problematyczna sytuacja występuje wtedy, gdy odnaleziony został niezidentyfikowany wrak. Najczęściej ma to miejsce podczas rutynowego przeszukiwania dna morskiego z zastosowaniem echosond w celu poszukiwania przeszkód nawigacyjnych, tworzenia map batymetrycznych, podczas nurkowania rekreacyjnego itd. W tym przypadku konieczne jest zebranie i odnalezienie wszystkich możliwych informacji mogących pomóc w identyfikacji wraku. Pierwszym krokiem jest zebranie informacji o wraku w miejscu jego zatopienia, takich jak:

- dokładna pozycja wraku;
- głębokość, na której zlokalizowano określony obiekt;
- rodzaj jednostki (okręt, statek handlowy, pasażerski);
- rozmiary wraku.

Dane te uzyskuje się, stosując zróżnicowany sprzęt pomiarowy, tj. echosondy, sonary, magnetometry. Jednak mimo tych udogodnień i potencjału technicznego całkowita identyfikacja obiektu opiera się nadal na obserwacji wzrokowej. Można to zrobić na wiele sposobów, z których najczęściej wykorzystywane są metody hiperbaryczne (zespoły nurków) lub te, wykorzystujące bezzałogowe pojazdy podwodne. Bezzałogowe pojazdy podwodne, najczęściej typu *ROV* (zdalnie sterowany pojazd), mogą posiadać jako wyposażenie kamerę TV, sonar, przyrządy do pomiaru parametrów hydrologicznych wody itp. Dużą zaletą pojazdów typu *ROV* jest relatywnie wysoka mobilność i zdolność do wielu godzin pracy na

dużych głębokościach, często w skrajnie trudnych warunkach [66]. Ponadto, gdy wrak znajduje się na dużej głębokości, wykorzystanie pojazdów typu *ROV* jest jedynym sposobem oceny wizualnej stanu wraku. Dalszy etap dotyczy poszukiwania w oparciu o zebrane materiały informacji dotyczących wraku w archiwach, muzeach, rejestrze *Lloyd's*. Przykładem przypadkowo odnalezionego wraku może być wrak statku m/s *Steuben*. Statek m/s *Steuben* był pasażerskim liniowcem, który został storpedowany na Morzu Bałtyckim podczas ucieczki z Pillau (od 1946 Bałtyjsk – Federacja Rosyjska), stając się mogiłą dla 3-5 tys. ludzi. Obok wraku statku m/s *Wilhelm Gustloff* (5-10 tys. ofiar) [67, 68] i statku m/s *Goya* (6-7 tys.) stanowi największą podmorską mogiłę na świecie. Na wrak natknął się w 2004 roku podczas badań dna Morza Bałtyckiego okręt hydrograficzny Marynarki Wojennej RP. Podczas rutynowych badań dna morskiego w odległości ok. 70 km od wybrzeża Polski sonda wielowiązkowa zarejestrowała na głębokości 72 m obraz dużego obiektu. W celu uzyskania bardziej szczegółowych danych przeprowadzono profilowanie sonarowe oraz wykorzystano pojazd podwodny typu *ROV*. Uzyskane sonogramy oraz zdjęcia z pojazdu podwodnego typu *ROV* zostały porównane z planami konstrukcyjnymi statku znalezionymi w niemieckich archiwach. Jednoznacznie zostało potwierdzone, iż odnaleziony wrak to wrak statku m/s *Steuben* [69]. Równie przypadkowo odnaleziony został wspomniany wcześniej tankowiec *USS Mississinewa*. Wrak statku został odkryty przypadkowo przez grupę nurków na początku 2001 roku [59].

W sytuacji, w której ma miejsce poszukiwanie konkretnego wraku, tryb postępowania jest odwrotny. Najpierw zebrane zostają wszystkie możliwe informacje dotyczące statku oraz możliwego miejsca zatopienia lub zatonięcia, następnie podjęte zostają poszukiwania wraku. Poszukiwania takie dotyczą głównie wraków mogących stanowić dużą wartość materialną (ze względu na przewożony ładunek) lub historyczną i prowadzone są zarówno przez naukowców z różnych jednostek naukowo-badawczych, jak i przez różnego rodzaju amatorów czy komercyjne spółki poszukujące skarbów. Przykładem może być odnalezienie w 1985 roku przez ekspedycję pod kierownictwem dr Roberta Ballarda wraku statku *RMS Titanic* [70] czy zlokalizowanie w 2008 roku przez spółkę *Odyssey Marine Exploration*, zajmującą się poszukiwaniem wraków, wraku brytyjskiego okrętu *HMS Victory*, który zatonął w kanale La Manche w 1744 roku.

Istotne w przypadku poszukiwania wraku jest określenie trasy jego ostatniej podróży oraz oszacowanie możliwego miejsca zatonięcia. W chwili obecnej praktycznie każdy obiekt, który znajduje się na dnie morza, może być zlokalizowany. Specjalistyczne urządzenia mogą wskazać wszelkie nieprawidłowości na dnie morza, a zaawansowana technologia umożliwia

znalezienie większości obiektów [71]. Problem natomiast związany jest z wielkością obszaru prowadzonych poszukiwań. Na przykład w 2008 roku została zorganizowana wyprawa mająca na celu znalezienie i identyfikację na Morzu Północnym wraku polskiego okrętu podwodnego ORP *Orzeł*. Ten okręt podwodny wślawił się brawurową ucieczką w 1939 roku z internowania w Tallinie (Estonia) i przepłynięciem Bałtyku i cieśnin duńskich bez map nawigacyjnych. Po czterdziestodniowym rejsie *Orzeł* dotarł do bazy w *Rosyth* (Anglia) [72]. Okręt zaginął w 1940 roku podczas patrolu na Morzu Północnym. Pomimo 3-letnich przygotowań do wyprawy i wykorzystania specjalistycznego sprzętu wraku nie udało się zlokalizować.

Oszacowanie ryzyka skażenia środowiska przez wraki jest problemem złożonym i powinno przebiegać na dwóch płaszczyznach:

- wstępne oszacowanie stanu środowiska oraz wraku pod kątem oceny zagrożenia wystąpienia wycieku;
- zebranie ważnych informacji potrzebnych do podejmowania działań w celu minimalizacji skutków w przypadku wycieku.

W przypadku, gdy analiza danych literaturowych lub zaobserwowane wycieki mogą wskazywać, iż jednostka może stanowić zagrożenie dla środowiska morskiego, konieczne jest przeprowadzenie badań wraku pod kątem zniszczeń lub zniekształceń, które nastąpiły w wyniku:

- długiego okresu przebywania w wodzie;
- pożaru lub eksplozji, jeśli nastąpiły przed lub w momencie zatonięcia;
- działania wysokiego ciśnienia, jeśli jednostka leży na dużej głębokości;
- działalności silnych wiatrów i prądów morskich.

Bardzo często oszacowanie stanu wraku ma miejsce już na etapie jego identyfikacji. Należy w tym miejscu podkreślić, iż morza i oceany są niekorzystnym środowiskiem dla wraków. Na szybkość korozji ma wpływ zawartość rozpuszczonego tlenu, temperatura wody, jej pH i zasolenie, prędkość prądów morskich, działanie fal morskich. Powoduje to, iż z czasem następuje wyciek części lub całości ładunku. Pomimo faktu, że procesy korozyjne są hamowane przez tworzenie morskich inkrustacji (skorupiaki, małże i inne organizmy morskie, które tworzą warstwę węglanu wapnia na powierzchni żeliwa lub stali kadłubów), jednak pogorszenie stanu wraku może następować ze względu na obecność bakterii redukujących siarczany. Bakterie te odgrywają istotną rolę w korozji metali, zwłaszcza żelaza i stali w słonej wodzie [73]. Zawartość tlenu w wodzie ma również wpływ na degradację chemiczną metali [74]. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest jedynym czynnikiem

determinującym szybkości korozji na dużych głębokościach, gdzie temperatura jest zawsze stała (2-4°C), a wpływ prądów morskich jest znikomy. W modelach prognozowania szybkości korozji na dużych głębokościach wykorzystuje się zawartość tlenu rozpuszczonego jako najistotniejszego parametru determinującego szybkość korozji [75]. W celu określenia stanu wraku niezbędne może być pobranie próbek poszycia wraku w celu uzyskania danych dotyczących stopnia i szybkości degradacji metalu. Uzyskanie informacji dotyczących procesów korozyjnych i zrozumienie ich mechanizmów może pozwolić na określenie czasu, w którym może nastąpić rozszczelnienie zbiorników i uwolnienie ładunku do środowiska [73]. W przypadku określenia zagrożenia oraz ewentualnej akcji ratowniczej konieczne jest również pobranie próbek paliwa, którym napędzana była jednostka i zbadanie ich pod kątem składu, ewentualnej toksyczności oraz właściwości dyspersyjnych i szybkości degradacji. Przewiduje się, że w przypadku większości dużych statków zatopionych podczas II wojny światowej ich zbiorniki zawierać będą ciężki olej opałowy oraz olej napędowy, oleje i paliwa lotnicze oraz benzyny. Okręty podwodne napędzane były głównie za pomocą oleju napędowego, podczas gdy niszczyciele i inne okręty wojenne mogły przewozić duże ilości cięższych olejów opałowych [76]. Bezpośrednie pobranie próbek paliwa z wraku jest ważne, ponieważ pobranie próbek paliwa wypuszczonego z jednostki może dać błędne wyniki odnośnie charakterystyki paliwa ze względu na to, iż w środowisku morskim rozlane paliwo podlega przemianom fizycznym, chemicznym i biologicznym, tj. parowaniu, utlenianiu czy rozkładowi biologicznemu. Bardzo często trudno jest ocenić, jaka ilość i jaki rodzaj oleju znajduje się na pokładzie. Dlatego tak istotne jest nie tylko uzyskanie dokumentów, rysunków i planów konstrukcyjnych statku, ale również powiązanie danych historycznych i technicznych w ten sposób, aby uzyskać jak najwięcej cennych informacji.

Równie istotne, z punktu widzenia zanieczyszczenia środowiska, są badania bezpośredniego otoczenia wraków. Woda morska, osady denne czy skład gatunkowy oraz kondycja organizmów bentosowych mogą być źródłem istotnych informacji o stopniu zanieczyszczenia środowiska i zasięgu oddziaływania zanieczyszczeń, których źródłem jest wrak.

Badania stanu środowiska powinny mieć charakter kompleksowy i powinny uwzględniać:

- charakterystykę środowiska – głębokość morza, temperatura wody, rodzaj osadów, rodzaj dna, prądy morskie, sztormy itd.;
- określenie fizycznych, chemicznych i biologicznych zmian w osadach dennych w porównaniu do osadów pobranych z miejsc odległych od wraków;

- pobranie próbek bioty w celu oznaczenia składu gatunkowego oraz zmian w składzie populacji organizmów i zmian w samych organizmach morskich.

Na rysunku 4 przedstawiono wygląd plamy ropy powstałej w trakcie operacji pobrania próbek osadów w miejscu zatopienia pochodzącego z II wojny światowej wraku statku s/s *Stuttgart*.



Rysunek 4. Plama ropy na powierzchni wody powstała po pobraniu próbek osadów w miejscu zatopienia pochodzącego z II wojny światowej wraku statku s/s *Stuttgart*.

Efektom końcowym projektu powinno być opracowanie raportu dotyczącego stanu wraku, jego wpływu na środowisko oraz oszacowanie zagrożenia wycieku, a tym samym zakwalifikowanie wraku do jednej z trzech grup:

- wysokiego ryzyka – powodujący zagrożenie dla środowiska i wymagający podjęcia natychmiastowych działań;
- średniego ryzyka – niestanowiący, ale mogący stanowić zagrożenie dla środowiska; wymaga okresowego monitorowania oraz opracowania planu działania na wypadek wycieku;
- niskiego ryzyka – niestanowiący zagrożenia dla środowiska.

Zebranie jak największej ilości informacji jest konieczne w celu podjęcia decyzji o usunięciu paliwa lub ograniczenia się tylko do monitorowania zatopionej jednostki. Ewentualna decyzja o typie technologii remediacyjnej, która powinna być zastosowana, musi zostać wydana w oparciu o poprawną ocenę ryzyka i kosztów.

W przypadku, gdy wrak zostanie zakwalifikowany do pierwszej z powyższych grup, oznacza to, że zagrożenie musi być wyeliminowane lub zminimalizowane poprzez bezpośrednią interwencję polegającą na usunięciu wraku wraz z ładunkiem lub samego ładunku [76]. Stan wraku, jego położenie i ilość paliwa, który posiadał, w dużej mierze determinuje wybór technik usuwania i wykorzystywanego sprzętu. Obliczenie kosztów usunięcia paliwa wynikających z takich czynników jak czas pracy statku, wynajęcie załogi, specjalnego sprzętu itd. jest dużo łatwiejsze niż wycena potencjalnych kosztów dla środowiska w przypadku niekontrolowanego wycieku. Koszt remediacji uzależniony jest od wielu czynników, takich jak m.in. głębokość, na której znajduje się wrak, ilość i rodzaj ładunku oraz dostępność wraku. Ponadto proces remediacji jest bardzo często limitowany warunkami pogodowymi. Przykładowo, operacja usunięcia 85 000 galonów (ponad 320 000 l) ciężkiego paliwa z wraku statku *s/s Jacob Luckenbach*, który zatonął w 1953, kosztowała 19 milionów dolarów. Natomiast usunięcie 1,83 milionów galonów (ok. 7 mln l) oleju z wraku statku *Mississinewa* kosztowała ok. 5 milionów dolarów [77]. W tabeli 4 zostało zestawione porównanie parametrów mających wpływ na koszt usunięcia oleju z wraków statków *s/s Jacob Luckenbach* i *USS Mississinewa*.

Tabela 4. Porównanie wybranych parametrów mających wpływ na koszt operacji usunięcia oleju z wraków statków *USS Mississinewa* i *s/s Jacob Luckenbach* [13, 78].

| Nazwa wraku | <i>s/s Jacob Luckenbach</i> | <i>USS Mississinewa</i> |
|---|--|---|
| Rok zatonięcia | 1953 | 1944 |
| Położenie | ok. 10 mil na południowy wschód od Południowych Wysp Farallońskich | Atol Ulithi, Yap State, Sfederowane Stany Mikronezji |
| Rodzaj statku | transporter | tankowiec |
| Rodzaj ładunku/paliwa bunkrowego | 457 000 galonów (1,7 mln l) paliwa | 19 million litrów NSFO (Navy Special Fuel Oil) i oleju napędowego |
| Głębokość spoczynku | 175 stóp (ponad 53 m) | 130 stóp (40 m) |
| Stan wraku | poważne uszkodzenia strukturalne | dobry |
| Dostęp do wraku | utrudniony | prosty |
| Warunki środowiska | silne prądy morskie zimna woda (4-8°C) słaba widoczność pod wodą | słabe i umiarkowane prądy morskie ciepła woda (ok. 24°C) dobra widoczność pod wodą (w zakresie 70 stóp) |

1.7. STATUS PRAWNY WRAKÓW POCHODZĄCYCH Z II WOJNY ŚWIATOWEJ

Na gruncie międzynarodowego prawa morskiego problem wraków regulowany jest przez przepisy dwóch wcześniej wspomnianych konwencji:

- Konwencji o Ochronie Podwodnego Dziedzictwa Kulturowego z dnia 2 listopada 2001 roku;
- Międzynarodowej Konwencji o Usuwaniu Wraków z dnia 18 maja 2007 roku (Konwencja z Nairobi).

Konwencja o Ochronie Podwodnego Dziedzictwa Kulturowego dotyczy (jak już wspomniano wcześniej) tylko wraków mających przynajmniej 100 lat. Ze względu na to, iż wraki pochodzące z II wojny światowej mają około 70 lat, nie podlegają normowaniu powyższej konwencji. Natomiast przepisów zawartych w Konwencji z Nairobi nie stosuje się do wraków historycznych i wraków okrętów, w tym pochodzących z II wojny światowej. W związku z powyższym należy zadać pytanie, kto jest właścicielem wraku, kto ponosi odpowiedzialność za wrak i na podstawie jakich przepisów.

Podczas II wojny światowej wszystkie okręty wojenne i statki handlowe znajdowały się pod kontrolą państwa. W związku z tym korzystają z immunitetu suwerenności terytorialnej państwa kontrolującego statek w momencie zatonięcia [58]. Art. 95 konwencji *UNCLOS* stanowi, iż *okręty wojenne na morzu pełnym korzystają z pełnego immunitetu jurysdykcyjnego wobec każdego państwa innego niż państwo bandery*. Natomiast art. 96 dotyczy immunitetów statków używanych wyłącznie do służby rządowej niehandlowej. Ponadto, w art. 236 konwencji zawarte jest wyłączenie zastosowania przepisów dotyczących ochrony i zachowania środowiska morskiego w stosunku do okrętów wojennych, pomocniczych okrętów marynarki wojennej, innych statków morskich i powietrznych będących własnością państwa lub eksploatowanych przez państwo i używanych w danym czasie wyłącznie w rządowej służbie niehandlowej. Zasada, sformułowana w konwencji *UNCLOS*, że okręty wojenne i statki państwowe używane do celów niehandlowych korzystają z pełnego immunitetu od jurysdykcji jakiegokolwiek innego państwa, jest w pełni uznana w prawie międzynarodowym i nie podlega zakwestionowaniu [2]. Uwzględniając istniejące normy konwencyjne, normy zwyczajowe, praktykę międzynarodową i orzecznictwo oraz przeważającą część doktryny prawa międzynarodowego, należy stwierdzić, iż tytuł państwa bandery ma również zastosowanie do wraków jego okrętów wojennych i jest tytułem permanentnym, niezależnym od upływu czasu [2]. Praktyka stosowana przez państwa potwierdza utrwaloną zasadę prawa międzynarodowego, że tytuł prawny do tych statków i samolotów państwo traci tylko w wyniku porwania jednostki lub przekazania podczas walki

(przed zatonięciem) na podstawie umów międzynarodowych lub wyraźnego aktu darowizny lub sprzedaży zgodnie z odpowiednimi zasadami prawa międzynarodowego i prawa państwa bandery dotyczącego rezygnacji z własności [71]. Państwo nadbrzeżne nie nabywa prawa własności do wraku okrętu wojennego ze względu na to, że znajduje się on na dnie lub w wodach, nad którymi sprawuje ono suwerenność (wody wewnętrzne, morze terytorialne, wody archipelagowe i do pewnego stopnia morski pas przyległy) [2]. Dostęp do statków i samolotów oraz ich artefaktów znajdujących się na dnie morza terytorialnego, wód archipelagowych lub w strefach sąsiadujących podlega kontroli przez państwo nadbrzeżne zgodnie z prawem międzynarodowym [71]. Większość państw honoruje prośby państwa bandery o zapewnienie ochrony czy wyrażenie zgody na wizytowanie takich wraków. Dostęp do zatopionych okrętów i samolotów znajdujących się w wyłącznej strefie ekonomicznej i na szelfie kontynentalnym państwa nadbrzeżnego nie zależy od zgody państwa nadbrzeżnego, choć może ono wymagać swej zgody na ewentualne wiercenia w dnie albo wznoszenie instalacji przez państwo bandery, jak też uwzględnienia jego praw suwerennych i sprawowanej jurysdykcji [76].

1.8. WRAKI W POLSKICH OBSZARACH MORSKICH

W polskich obszarach morskich, którymi zgodnie z Ustawą z dnia 21 marca 1991 r. o obszarach morskich Rzeczypospolitej Polskiej i administracji morskiej (Dz. U. z 1991 r., Nr 32, poz. 131 z późn. zm.) są morskie wody wewnętrzne, morze terytorialne i wyłączna strefa ekonomiczna, znajdują się wraki statków handlowych czy wojennych [3]. Wpływ na obecność w dużej ilości dobrze zachowanych wraków miały czynniki geograficzne, historyczne i polityczne. Warunki geograficzno-hydrologiczne Bałtyku, takie jak niewielkie zasolenie oraz niskie temperatury wody, stanowią korzystne warunki do zachowania w dobrym stanie jednostek posiadających drewniane konstrukcje. Półzamknięty charakter Bałtyku, jego kontynentalne położenie w obszarze zderzania się interesów politycznych i gospodarczych wielu państw sprzyjało rozwojowi żeglugi i handlu morskiego. Ponadto prowadzone na tym obszarze w różnych epokach liczne wojny morskie oraz intensywne działania wojenne, głównie podczas II wojny światowej, spowodowały, iż dno Bałtyku stało się cmentarzyskiem wielu statków i okrętów wojennych [3]. Wraki w polskich obszarach morskich można rozpatrywać jako:

- przedmiot zainteresowania archeologów, głównie z Centralnego Muzeum Morskiego w Gdańsku;

- atrakcję dla osób uprawiających płetwonurkowanie na wrakach;
- obiekty mogące stanowić niebezpieczeństwo dla żeglugi.

Pierwsze podwodne badania archeologiczne koordynowane przez Centralne Muzeum Morskie miały miejsce w 1969 roku [79]. Efektem prowadzonych badań było odnalezienie wielu jednostek mających wyjątkową wartość historyczną, tj. *Solen* czy *Miedziowiec*. Ponadto prace naukowców z Centralnego Muzeum Morskiego (głównie działu badań podwodnych) zmierzają do utworzenia zbiorczego zestawienia podwodnych zabytków [80].

Ostatnie 10-lecie to okres szybkiego rozwoju nurkowania swobodnego w Polsce. Systemowe usunięcie barier oraz nowe organizacje, które rozpoczęły aktywną działalność szkoleniową, spowodowały upowszechnienie się nurkowania jako dziedziny turystyki. W tym celu należało stworzyć przepisy chroniące wraki będące stanowiskami archeologicznymi, jak i mogiłami wojennymi [3].

Podstawowym aktem prawnym regulującym nurkowanie w Polsce jest wymieniona wyżej ustawa o obszarach morskich Rzeczypospolitej Polskiej i administracji morskiej. Nakłada ona obowiązek uzyskania pozwolenia na przeszukiwanie wraków lub ich pozostałości. Pozwolenie na przeszukiwanie wraków statków lub ich pozostałości wydawane jest na wniosek zainteresowanych podmiotów przez dyrektora właściwego urzędu morskiego, w uzgodnieniu z komendantem morskiego oddziału Straży Granicznej oraz wojewódzkim konserwatorem zabytków właściwymi dla siedziby urzędu morskiego oraz po zasięgnięciu opinii Szefa Biura Hydrograficznego Marynarki Wojennej (art. 35a). Szczegółowe przepisy dotyczące trybu postępowania przy wydawaniu pozwoleń na przeszukiwanie wraków lub ich pozostałości zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z dnia 24 sierpnia 2004 r. w sprawie uzyskiwania pozwoleń na przeszukiwanie wraków statków lub ich pozostałości (Dz. U. z 2004 r., Nr 197, poz. 2025). W urzędach morskich znajdują się wykazy wraków udostępnianych do penetrowania na obszarach morskich należących do właściwości terytorialnej danego dyrektora urzędu morskiego. W wykazie wraków udostępnionych do płetwonurkowania na obszarach morskich należących do właściwości terytorialnej dyrektora Urzędu Morskiego w Gdyni znajduje się 40 jednostek (stan na styczeń 2011), których położenie jest dokładnie określone [81].

Ponadto na podstawie powyższej ustawy dyrektor właściwego urzędu morskiego może w celu ochrony mienia na wraku statku będącego mogiłą wojenną, ochrony środowiska lub ochrony życia i zdrowia osób nurkujących wydać zarządzenie porządkowe zakazujące nurkowania na obszarze zalegania wraku. Przykładem są zarządzenia porządkowe dyrektora

Urzędu Morskiego w Gdyni dotyczące zakazu nurkowania na wrakach statków – mogiłach wojennych *Goi* i *Wilhelma Gustloff*a [3].

Przedmiotem działalności urzędów morskich jest również prowadzenie badań dna morskiego mających na celu zapewnienie bezpieczeństwa żeglugi poprzez identyfikację obiektów mogących stanowić niebezpieczeństwo dla żeglugi (wydział pomiarów morskich) oraz prowadzenie działań, których celem jest ochrona środowiska morskiego (inspektorat ochrony środowiska morskiego). Badania dna morskiego prowadzone przez wydziały pomiarów morskich dotyczą głównie pomiarów batymetrycznych, hydroakustycznych i magnetometrycznych. Uzyskane wyniki pomiarów opracowywane są w sposób kartograficzny oraz udostępniane Biuru Hydrograficznemu Marynarki Wojennej w Gdyni.

Do zadań inspektoratów ochrony środowiska morskiego zalicza się m.in.:

- przyjmowanie zgłoszeń o zanieczyszczeniach środowiska morskiego;
- prowadzenie postępowania wyjaśniającego i dowodowego po wykryciu zanieczyszczenia polskich obszarów morskich;
- prowadzenie ewidencji stwierdzonych zanieczyszczeń wraz z określeniem zastosowanego postępowania;
- współpraca z Morską Służbą Poszukiwania i Ratownictwa SAR, udział w zakresie organizacji i przeprowadzaniu akcji mającej na celu usuwanie zagrożeń i zanieczyszczeń środowiska morskiego [81, 82].

1.9. OBIEKT BADAWCZY – WRAK STATKU S/S *STUTTGART*

Jednym z wraków zalegających na dnie Morza Bałtyckiego jest pochodzący z II wojny światowej wrak statku s/s *Stuttgart*.

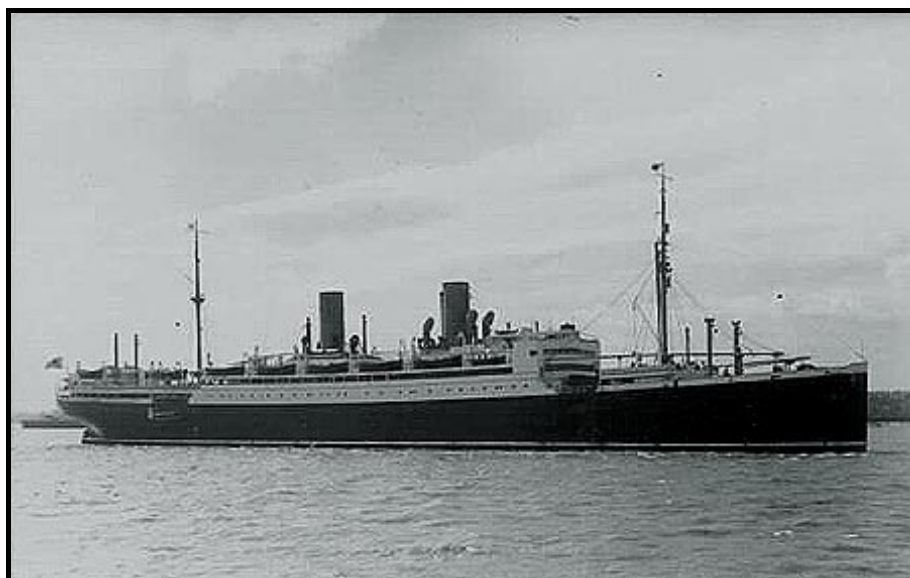
Statek s/s *Stuttgart* został zbudowany jako statek pasażerski w 1923 roku w stoczni *Vulcan – Werke Hamburg und Stettin AG* w Szczecinie na zlecenie wielkiego armatora niemieckiego *Norddeutscher Lloyd* z Bremen [83]. Szczeciński *Vulcan* zasłynął z budowy takich statków, jak *Kaiser Wilhelm der Große* i *Augusta Victoria*, które stały się zdobywcami „Błękitnej Wstęgi Atlantyku”, przyznawanej za najszybsze przebycie Oceanu Atlantyckiego [3]. W tabeli 5 zamieszczone zostały parametry statku s/s *Stuttgart* [67].

Tabela 5. Wybrane parametry statku *s/s Stuttgart*

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Tonaż | 13 387 BRT |
| Długość maksymalna | 171,6 m |
| Długość między pionami | 160,7 m |
| Szerokość | 19,8 m |
| Wysokość | 14,55 m |
| Zanurzenie | 8,53 m |
| Maksymalna osiągnięta prędkość | 15,5 NM/h |

Statek *s/s Stuttgart* był drugim statkiem o tej nazwie należącym do *Norddeutscher Lloyd*. Pierwszy został zbudowany w 1889 roku przez *Fairfield Shipbuilding & Eng. Co. Ltd* z Glasgow, a zezłomowany w 1908 roku [3].

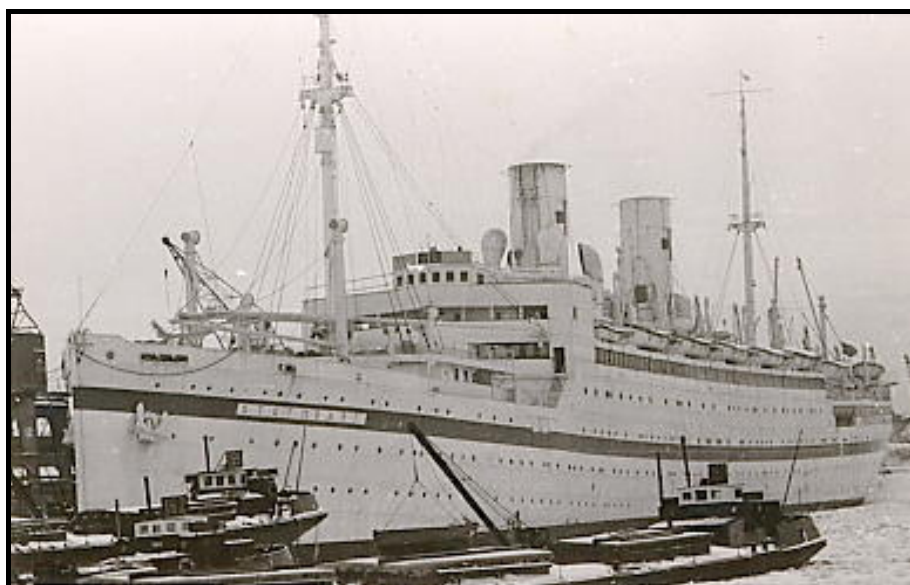
Statek *s/s Stuttgart* od roku 1930 pływał na liniach dalekowschodnich. Na rysunku 5 został przedstawiony *s/s Stuttgart* jako statek pasażerski [84].



Rysunek 5. Widok ogólny statku *s/s Stuttgart*.

W 1938 roku statek został zakupiony przez organizację „Siła przez Radość” (*KdF*) działającą w ramach założonego w 1933 roku Niemieckiego Frontu Pracy (*DAF*) [85]. „Siła przez Radość” miała za zadanie organizowanie wolnego czasu robotnikom oraz członkom *NSDAP* m.in. poprzez urządzenie tanich rejsów turystycznych [3]. W początkowym okresie działalności wykorzystywane do tego celu statki były czarterowane, jednakże duże zainteresowanie tą formą wypoczynku spowodowało, iż pojawił się projekt zakupu oraz budowy nowych jednostek pasażerskich całkowicie finansowanych przez rząd niemiecki [86]. Statek *s/s Stuttgart* wszedł do służby *KdF* w 1938 roku, pływając pod sztandarem tej

organizacji obok takich jednostek jak *Wilhelm Gustloff* czy *Robert Ley*. W obliczu zbliżającej się wojny statek został wcielony do niemieckiej marynarki wojennej i przebudowany na okręt szpitalny znany pod nazwą *Lazaretschiff „C”*. Jako jednostka szpitalna statek mógł przyjąć na pokład 485 chorych i 138 osób personelu sanitarnego [67]. Na rysunku 6 przedstawiony został widok ogólny statku *s/s Stuttgart* już jako *Lazaretschiff „C”* [87].



Rysunek 6. Widok ogólny statku *s/s Stuttgart* jako *Lazaretschiff „C”*.

Los okrętu dopełnił się w 1943 roku podczas nalotu na Gdynię (niem. *Gotenhafen*) [3]. Przekształcenie Gdyni w bazę *Kriegsmarine* oraz rozbudowa od 1940 roku Stoczni Gdynińskiej pod patronatem stoczni *Deutsche Werke Kiel A.G.* z Kilonii spowodowały, iż Gdynia stała się bardzo silnym ośrodkiem przemysłu zbrojeniowego oraz zapleczem do prowadzenia morskich działań militarnych na Bałtyku [88]. W związku z powyższym port, jak i Stocznia Gdynińska stały się celem nalotów lotnictwa alianckiego. Pierwszy duży nalot aliancki nastąpił 9 października 1943 roku, kiedy to zbombardowany został m.in. okręt szpitalny *s/s Stuttgart*, ścigacz *UJ 1210*, duży holownik *Atlantic* oraz transportowiec *Wilhelm Huth* [89]. Ponadto uszkodzony został węglowiec *Cuxhafen* oraz statek bandery szwedzkiej *Aka Forstrimi* [88]. Nalot spowodował poważne zniszczenia stoczni, głównie w rejonie basenu II, hali kadłubowej, torów kolejowych oraz Dworca Morskiego. Uszkodzony i płonący *Stuttgart* stanowił tak poważne zagrożenie, iż został odholowany na redę w Gdyni i tam zatopiony [3].

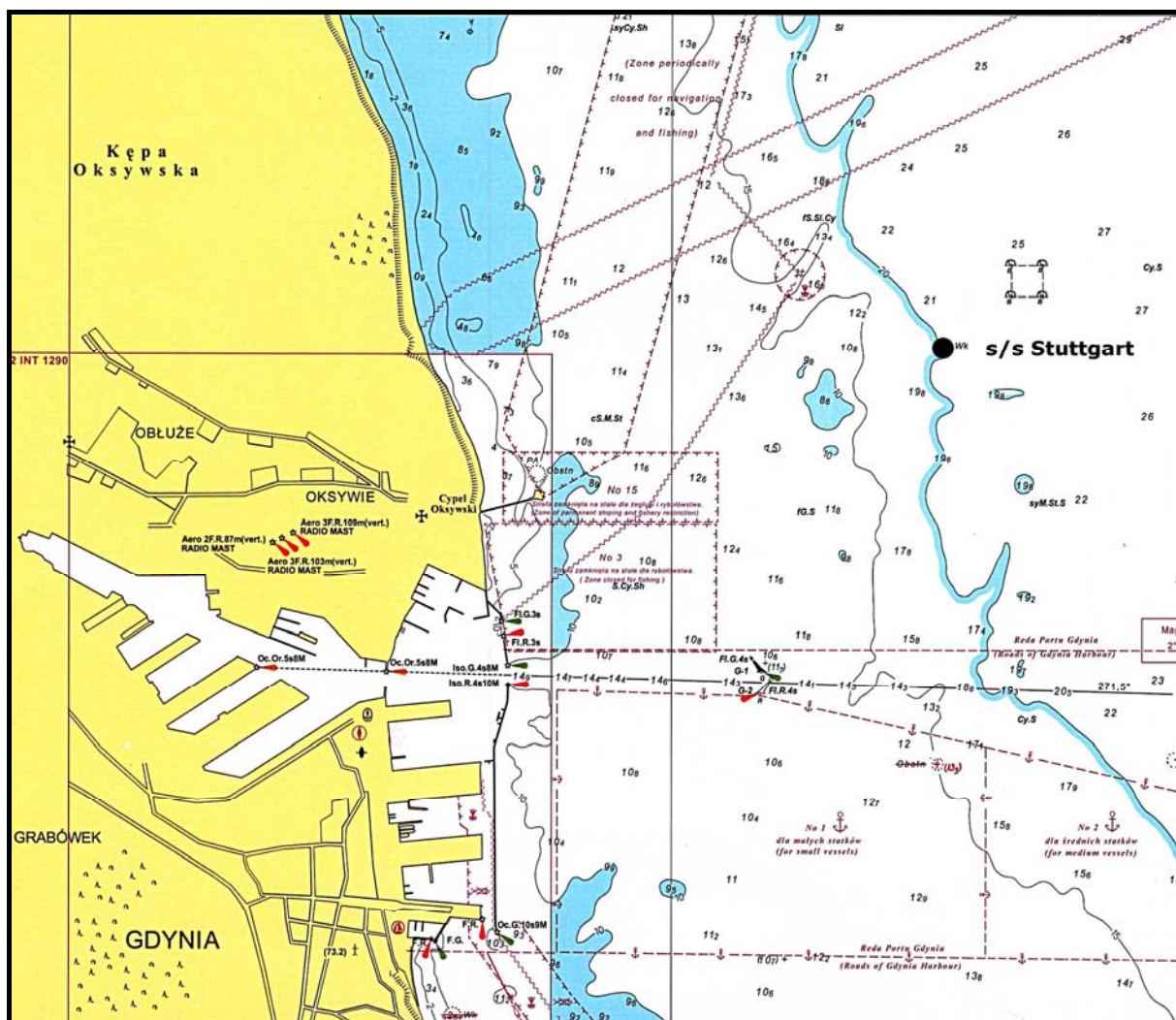
Bezpośrednio po zakończeniu II wojny światowej pojawił się problem związany z nagromadzeniem dużej ilości wraków będących przeszkodami nawigacyjnymi w polskich

portach i na szlakach żeglugowych. W celu zapewnienia normalnych warunków żeglugowych należało usunąć wraki blokujące porty oraz stanowiące niebezpieczeństwo nawigacyjne na torach wodnych [90]. Do momentu powstania, w 1951 roku, Polskiego Ratownictwa Okrętowego (*PRO*) usuwanie wraków oraz oczyszczanie torów wodnych należało do kompetencji Wydziału Holowniczo-Ratowniczego Żeglugi Polskiej S.A. pod zarządem *Gdynia-America Line* [90]. Pierwsze wzmianki dotyczące wraku statku *s/s Stuttgart* pojawiają się w dokumentach archiwalnych z 1949 roku. Z dokumentów wynika, iż wrak leżał w odległości 2,3 mil morskich od wejścia do portu gdyńskiego na pozycji szer. $54^{\circ}33'32''$ i dł. $18^{\circ}37'18''$. Statek zatonął na głębokości 22 m i leżał na lewej burcie z przechyłem 90° . Górne pokłady średniówki pomiędzy kotłownią i maszynownią oraz górny pokład na wysokości dwóch rufowych luków ładowni zostały zniszczone. Kominy zostały zwalone, a kadłub wypalony. Natomiast stan lewej burty, na której leżał wrak, był nieznany [91]. Ze względu na to, iż wrak leżał na niewielkiej głębokości, w 1950 roku specjaliści z Wydziału Holowniczo-Ratowniczego (a następnie *PRO*) podjęli próbę opracowania metody podniesienia wraku z dna. Ze względu na to, iż wrak leżał na lewej burcie z przechyłem 90° , uznano, iż obrócenie statku do normalnego położenia będzie najtrudniejszym z etapów podnoszenia statku. Zastosowanie metody wykorzystywanej przy podnoszeniu wraków z dna, polegającej na zastosowaniu pontonów cylindrycznych, byłoby długie, kosztowne i mogłoby spowodować wiele uszkodzeń. Ponadto metoda z zastosowaniem pontonów była nieskuteczna w przypadku wraków uszkodzonych, leżących na redach i wodach przybrzeżnych, którym nie można było przywrócić pływalności [90]. W związku z powyższym postanowiono zastosować nowatorską metodę opracowaną przez Radzieckie Oddziały Ratownicze przy podnoszeniu przewróconego statku pasażerskiego *s/s Hansa* [92]. W tym celu zwrócono się do władz radzieckich o wypożyczenie segmentów doku pływającego oraz konstrukcji stalowych. Negatywna odpowiedź spowodowała, iż w 1951 roku firma *PRO* zwróciła się do specjalistów z Morskiego Instytutu Technicznego w Gdańsku oraz Polskiego Rejestru Statków w Gdyni z zapytaniem o możliwość opracowania dokumentów technicznych na podniesienie statku *s/s Stuttgart* [93]. Odpowiedź w obu przypadkach była odmowna. W 1955 roku Komisja Kasacyjno-Wrakowa, opierając się na oświadczeniu nurków, którzy w 1952 i 1953 roku przeprowadzili badania wraku [94], wydała orzeczenie odnośnie zatopionego wraku. Komisja stwierdziła, iż kadłub został zniszczony w 80%, natomiast zużycie maszyn ze względu na ich wiek oraz 10-letnie przebywanie w wodzie określone zostało na 100%. Biorąc pod uwagę koszt wydobycia i odbudowy, przestarzały typ, małą szybkość i brak potrzeb

eksploatacyjnych, komisja wydała orzeczenie o niecelowości wydobycia i odbudowy wraku [95]. W związku z powyższym uznano, iż wrak *Stuttgart* należy traktować jako przeszkodę nawigacyjną i usunąć go metodą pirotechniczną [95]. Metoda pirotechniczna była metodą stosowaną przy wrakach bardzo zniszczonych oraz przy usuwaniu przeszkód nawigacyjnych i polegała na rwaniu wraka na części materiałami wybuchowymi oraz wydobywaniu tych części przy pomocy dźwigów. Operację usuwania wraku rozpoczęto w 1956 roku [96]. Ze względu na to, iż statek był mogiłą rannych żołnierzy hitlerowskich, prace wydobywcze zostały poprzedzone badaniami nurków po kątem odnalezienia szczątków ludzkich. Jednakże z informacji zawartych w raportach *PRO* wynika, iż podczas przeprowadzonych w 1956 roku badań wraku nie natrafiono na żadne szczątki ludzkie [97].

Należy zwrócić uwagę, iż nie przeprowadzono analizy zastosowania tej metody wydobywania wraku w aspekcie skutków dla środowiska. W zachowanych dokumentach *PRO* z tamtego okresu brak jest informacji dotyczących skażenia obszaru zalegania wraku paliwem [3].

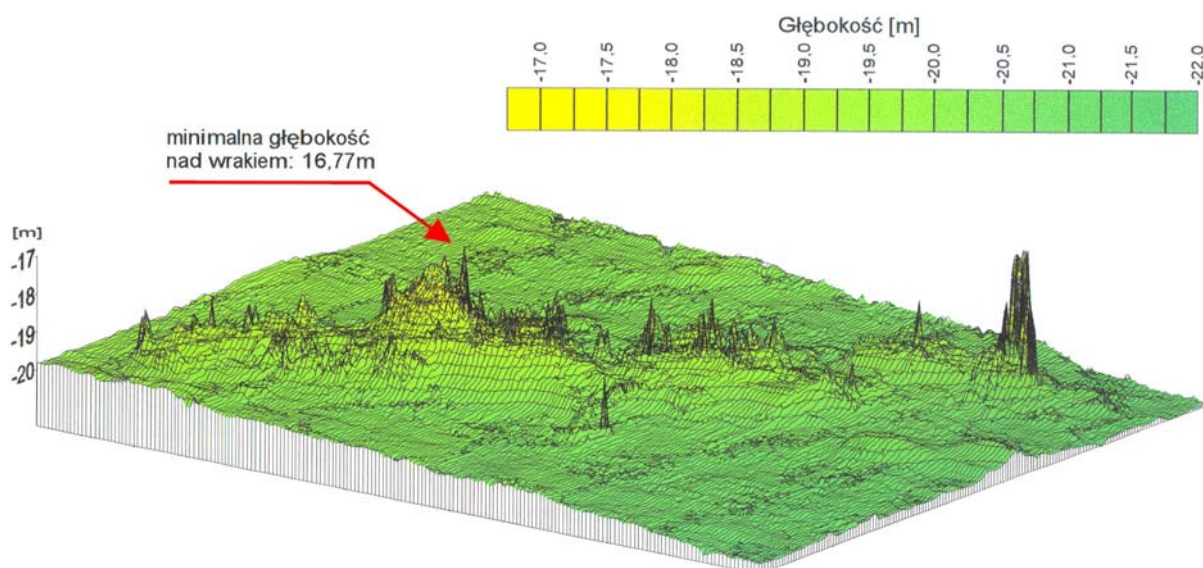
W oparciu o informacje zawarte w raportach i dokumentach *PRO* nurkowie z Centralnego Muzeum Morskiego w Gdańsku kilkakrotnie próbowali zlokalizować szczątki wraku. Wrak został ponownie odnaleziony w 1992 roku. Weryfikacja współrzędnych położenia wraku została podjęta przez Instytut Morski w Gdańsku w 1998 roku w ramach realizacji projektu zleconego przez Ministerstwo Transportu i Gospodarki Morskiej dotyczącego weryfikacji fińskiej klasyfikacji zagrożeń środowiska morskiego przez wraki [98]. Profilowanie sonarowe wyznaczonego obszaru wykazało wyraźnie istnienie przeszkody nawigacyjnej na pozycji 54°33' N, 18°37' E, która została zidentyfikowana jako wrak statku s/s *Stuttgart*. Na rysunku 7 zostały przedstawione informacje o położeniu wraku statku s/s *Stuttgart*.



Rysunek 7. Położenie wraku s/s *Stuttgart* (fragment mapy nawigacyjnej – Biuro Hydrograficzne Marynarki Wojennej w Gdyni).

Powyższa pozycja została potwierdzona poprzez przeprowadzenie profilowania hydroakustycznego sondą wielowiązkową. Na rysunku 8 przedstawiony został trójwymiarowy obraz wraku statku s/s *Stuttgart* [98].

W 1999 roku zespół Instytutu Morskiego w Gdańsku przeprowadził wstępne badania mające na celu inwentaryzację rodzaju i obszaru skażenia. W raporcie opisano ukształtowanie dna w pobliżu wraku, warunki geologiczne rzutujące na rozprzestrzenianie się zanieczyszczenia oraz technologię likwidacji skażenia [99]. Ze względu na fakt zanieczyszczenia, które zostało oszacowane w powyższych badaniach, konieczne i uzasadnione było prowadzenie bardziej szczegółowych i kompleksowych badań mających na celu określenie charakteru i wielkości oddziaływania wraku statku s/s *Stuttgart* na środowisko.



Rysunek 8. Trójwymiarowy obraz wraku statku s/s *Stuttgart* (skala 1:700) [98].

Cel i zakres pracy

Podpisanie w maju 2007 roku przez Polskę Konwencji o usuwaniu wraków z dna morza (Konwencja z Nairobi) oraz przyjęcie w 2009 roku przez Unię Europejską Strategii dla obszaru Morza Bałtyckiego, w ramach której jednym z działań strategicznych jest *ocena konieczności usuwania skażonych wraków i broni chemicznej*, spowodowało, iż Polska włączyła się do działań w ramach światowej strategii przeciwdziałania zanieczyszczeniom pochodzącym z wraków. W związku z powyższym zasadne i konieczne stało się określenie celów, zasad i metod badań wpływu wraków na środowisko oraz oszacowanie prawdopodobnego zagrożenia dla ekosystemów morskich wynikające ze spoczywania wraków na dnie mórz i oceanów.

Głównym celem pracy jest próba określenia charakteru i wielkości oddziaływania na środowisko zatopionego podczas II wojny światowej wraku statku s/s *Stuttgart*, w oparciu o wyniki analiz chemicznych i ekotoksykologicznych próbek wody morskiej i osadów dennych.

Położenie wraku statku s/s *Stuttgart* na obszarze Zatoki Gdańskiej zostało dokładnie określone podczas badań przeprowadzonych w 1998 roku przez Instytut Morski w Gdańsku.

Ponadto, wynikiem tych badań było wykrycie skażenia dna morskiego, w miejscu położenia wraku. W związku z tym konieczne stało się przeprowadzenie szczegółowej i kompleksowej oceny stanu środowiska w miejscu zalegania wraku.

Pierwszym etapem badań będzie pobranie próbek wody, osadów powierzchniowych i rdzeni. W celu określenia stopnia zagrożenia dla środowiska niezbędne jest przeprowadzenie badań analitycznych próbek wody i osadów. Odpowiednio przygotowane próbki wody morskiej i osadów poddane będą analizom w celu oznaczenia zawartości takich składników jak:

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA);
- metale tj. Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn;
- polichlorowane bifenylole (PCB).

Oznaczanie związków należących do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz metali wynika z rodzaju paliwa jakim napędzana była badana jednostka. Wybór związków z grupy polichlorowanych bifenyli jako analitów spowodowany jest możliwością zastosowania tych związków w płynach hydraulicznych, smarach itp. stosowanych w maszynach okrętowych, będących wyposażeniem statku. Wyżej wymienione grupy składników są przedmiotem zainteresowania ze względu na ich trwałość w środowisku, wysoką toksycznością oraz biodostępność powodującą, iż substancje te mogą być łatwo przyswajane przez organizmy, gromadzone i przenoszone w łańcuchu troficznym. Ponadto związki te są wymienione w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w *sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony* (Dz. U. z 2002 r., Nr 55, poz. 498), jako substancje niebezpieczne. Przekroczenie wartości dopuszczalnej stężenia co najmniej jednego ze związków zawartych w powyższym rozporządzeniu powoduje, że urobek wydobyty w trakcie pogłębiania akwenów morskich jest traktowany jako odpad niebezpieczny.

Oznaczanie powyższych związków w badanych próbkach przeprowadzone zostanie z zastosowaniem klasycznych technik analitycznych, które pozwalają na określenie zawartości wybranych ksenobiotyków, jednak pomiary chemiczne nie mogą być źródłem informacji na temat sumarycznego obciążenia próbki przez zróżnicowaną pod względem rodzaju i ilości mieszaninę zanieczyszczeń. Ocena realnego zagrożenia wynikającego z obecności mieszaniny różnych zanieczyszczeń (ze względu na szerokie spektrum związków, ich zawartość i formy specjacji) w środowisku jest niezwykle skomplikowane [100]. Użytecznym narzędziem, którego zastosowanie umożliwi pełniejszą ocenę zagrożeń wynikających z obecności substancji toksycznych w próbkach, ich biodostępności

i współoddziaływania, są biotesty [101], które zostaną wykorzystane w celu oszacowania toksyczności próbek osadów i wody morskiej pobranych w miejscu zalegania wraku statku s/s *Stuttgart*. Wytypowane organizmy wskaźnikowe charakteryzować się będą odmienną wrażliwością w stosunku do różnych grup zanieczyszczeń oraz reprezentować będą różne poziomy troficzne (bakterie, rośliny, organizmy zwierzęce).

2. Część doświadczalna

2.1. APARATURA I ODCZYNNIKI

2.1.1. Oznaczanie zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów i wody morskiej

2.1.1.1. Odczynniki

- dichlorometan (czystość >99,8%) firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- aceton (czystość >99,8%) firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- metanol (czystość 99,8%) firmy *Merck* (Niemcy);
- n-pentan (czystość 99,8%) firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- heksan (czystość >99,5%) firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- miedź sproszkowana firmy *J.T. Baker* (Holandia);
- żel krzemionkowy firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- silanizowana wata szklana firmy *Alltech Associates* (UK);
- azot do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika z ekstraktów (czystość 99,8%) firmy *Oxygen S.C. – Gdańsk* (Polska);
- wzorce:
 - mieszanina 16 związków z grupy WWA w dichlorometanie, o stężeniu każdego ze związków 2000 µg/ml firmy *Restek Corporation* (USA): naftalen, benzo(a)antracen, chryzen, piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, fluoranten, indeno(123-cd)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perylene, antracen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren;
 - certyfikowany wzorzec natalen-d8 w dichlorometanie o stężeniu 2000 µg/ml firmy *Supelco* (USA);
 - certyfikowany wzorzec benzo(a)antracen-d12 w dichlorometanie o stężeniu 2000 µg/ml firmy *Supelco* (USA);
 - mieszanina 7 związków z grupy PCB w izooktanie o stężeniu każdego ze związków 5 µg/ml firmy *Resteck Corporation* (USA): PCB 28 (2,4,4' trichlorobifenyl), PCB 138 (2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl), PCB 52 (2,2',5,5' tetrachlorobifenyl), PCB 153 (2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl),

- PCB 101 (2,2', 4,5,5' pentachlorobifenyl), PCB 118 (2,3',4,4',5, pentachlorobifenyl), PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl);
- o mieszanina 6 związków z grupy PCB znakowanych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ w nonanie o stężeniu każdego ze związków 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ firmy *Resteck Corporation* (USA): PCB 28 (2,4,4' trichlorobifenyl), PCB 138 (2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl), PCB 52 (2,2',5,5' tetrachlorobifenyl), PCB 153 (2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl), PCB 101 (2,2', 4,5,5' pentachlorobifenyl), PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl).

2.1.1.2. Sprzęt laboratoryjny

- szklane butelki o objętości 1l;
- szklane rozdzielacze o objętość 250 ml firmy *Merck* (Niemcy);
- fiolki szklane o objętości 1,5 ml firmy *Agilent* (USA);
- handlowe kolumnienki ekstrakcyjne do SPE o objętości 3 ml firmy *J.T. Baker* (Holandia);
- strzykawki szklane o obj. 10 ul, 100 ul, 500 ul firmy *Hamilton* (USA);
- pipety Pasteura;
- pipety automatyczne firmy *Labmate* (Polska).

2.1.1.3. Aparatura

- liofilizator firmy *Labconco* (USA);
- waga elektroniczna firmy *Sartorius* (Niemcy);
- zestaw do przeprowadzenia ekstrakcji do fazy stałej – SPE firmy *J.T. Baker* (USA);
- zestaw do odparowywania ekstraktów rozpuszczalnikowych w strumieniu gazu obojętnego firmy *J.T. Baker* (USA);
- wytrząsarka laboratoryjna firmy *Elpan* (Polska);
- łaźnia ultradźwiękowa firmy *Unimasz* (Polska);
- chromatograf gazowy *Agilent Technologies 7890A* sprzężony ze spektrometrem mas *Agilent Technologies 5975C* pracujący w trybie SIM (monitorowanie wybranych jonów).

2.1.2 Oznaczanie zawartości metali w próbkach osadów i wody morskiej

2.1.2.1. Odczynniki

- kwas azotowy 65% firmy *Merck* (Niemcy);
- modyfikatory firmy *CPI International* (USA);

- L-Cysteina 98% firmy *Nacalai Tesque, Inc.* (Japonia);
- dodatek B firmy *Wako Pure Chemical Industries, Ltd.* (Japonia);
- dodatek M, firmy *POCH* (Polska);
- roztwór buforowy pH 7,00 *POCH* (Polska);
- wzorce:
 - o stężeniu 1000 µg/ml w HNO₃ dla Pb, Cd, Cu, V, Zn firmy *J.T. Baker* (Holandia);
 - o stężeniu 1000 mg/l w HNO₃ dla Cr, Co, Mo firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
 - o stężeniu 999 mg/l w HNO₃ dla Ni firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
 - MSHG o stężeniu 100 µg/g w HCl dla Hg firmy *Inorganic Ventures, Inc.* (USA);
- certyfikowane materiały odniesienia (CRM):
 - osad denny – marine sediment – trace elements firmy *NIST* (USA);
 - woda morska – estuarine water – trace metals firmy *LGC* (Wielka Brytania).

2.1.2.2. Sprzęt laboratoryjny

- młyniec z agatu;
- sита laboratoryjne o średnicy oczek 1,02; 0,750; 0,385; 0,063 [mm];
- kolbki o obj. 25 cm³ firmy *Brand* (Niemcy);
- pipety automatyczne firmy *Brand* (Niemcy);
- łożeczki porcelanowe.

2.1.2.3. Aparatura

- liofilizator firmy *Labconco* (USA);
- piec firmy *Heraeus* (Niemcy);
- dejonizator Millipore firmy *Milli-Q Water Purification System* (USA);
- waga elektroniczna firmy *Sartorius* (Niemcy);
- urządzenie do mineralizacji Microwave Digestion System: Multiwave 3000 firmy *Anton Paar* (Austria);
- analizatora rtęci MA-2000 firmy *NIC* (Japonia);
- spektrometr AAS z kuwetą grafitową SavantAA Z firmy *GBC* (Polska);
- spektrometr AAS z atomizerem płomieniowym SenasAA Dual firmy *GBC* (Polska).

2.1.3. Oszacowanie toksyczności – biotesty

2.1.3.1. Testy toksyczności

Ostracodtoxkit FTM – test toksyczności chronicznej firmy *MicroBioTests Inc.* (Belgia).

W skład zestawu służącego do przeprowadzenia testu wchodzi następujące elementy:

- probówki z cystami organizmu *Heterocypris incongruens*;
- skoncentrowane media do przygotowania roztworu standardowego (NaHCO₃, CaSO₄, MgSO₄, KCl);
- płytki testowe;
- osad odniesienia;
- szklane mikropipety do przenoszenia organizmów;
- fiolki zawierające algi *Selenastrum capricornatum sp.* stosowane jako pokarm;
- fiolki zawierające algi *Spirulina*, stosowane do wstępnego odżywiania nowo wylęganych skorupiaków;
- mikroplątki pomiarowe;
- szklane i plastikowe mikropipety;
- mikrositko do przesiewania próbki;
- płyn Lugola.

Microtox[®] Acute Toxicity Test – test toksyczności ostrej firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA).

W skład zestawu służącego do przeprowadzenia testu wchodzi następujące elementy:

- fiolki zawierające zliofilizowane bakterie *Vibrio fischeri* (*Microtox[®] Acute Reagent*);
- fiolki zawierające roztwór do dehydratacji bakterii (*Microtox[®] Reconstitution Solution*);
- fiolki zawierające 2% NaCl (*Microtox[®] Diluent*);
- fiolki zawierające 22% NaCl (*Microtox[®] Osmotic Adjusting Solution*).

Phytotoxkit – test toksyczności firmy *MicroBioTests Inc.* (Belgia).

W skład zestawu służącego do przeprowadzenia testu wchodzi następujące elementy:

- 18 przezroczystych pojemników z papierowym filtrem w 3 stojakach;
- 9 torebek z glebą odniesienia;
- 3 probówki zawierające nasiona 3 rodzajami nasion.

2.1.3.2. Sprzęt laboratoryjny

- cylindry miarowe;
- zlewki miarowe;
- strzykawki plastikowe;
- wata bawełniana.

2.1.3.3. Aparatura

- liofilizator firmy *Labconco* (USA);
- mikroskop stereoskopowy (binokular) firmy *Ceti NV* (Belgia);
- czujnik konduktometryczny typu CD-2 firmy *Hydrome* (Polska);
- pehametr EPP-3 firmy *Elmetron* (Polska);
- analizator *Microtox*[®] Model 500 firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA);
- zestaw do przeprowadzenia ekstrakcji do fazy stałej – SPE firmy *J.T. Baker* (USA);
- polietylenowe mikropipety służące do przenoszenia płynu Lugola;
- pipety automatyczne firmy *Brand* (Niemcy);
- pipety automatyczne firmy *Eppendorf* (Niemcy).

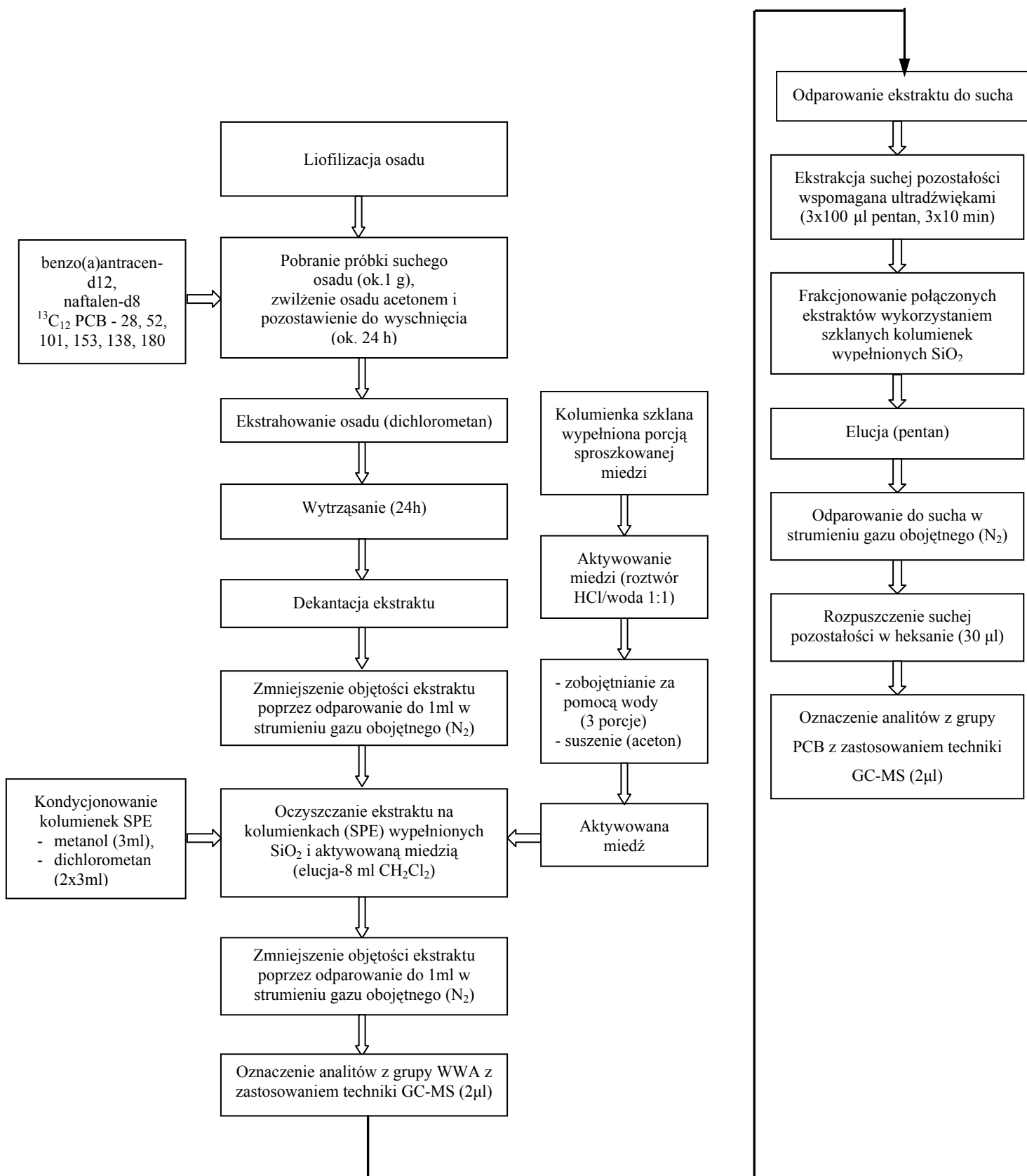
2.2. PROCEDURY ANALITYCZNE

2.2.1 Oznaczanie zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów i wody morskiej

Próbki środowiskowe podlegają zazwyczaj różnorodnym operacjom przed etapem oznaczania zawartości analitów. Jednym z podstawowych etapów w procesie przygotowania próbki do analizy jest izolacja analitów z matrycy pierwotnej. W przypadku badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej techniką izolacji związków należących do grupy WWA i PCB z próbek osadów i wody morskiej jest ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (próbki wody morskiej) oraz ekstrakcja ciało stałe-ciecz (osady denne). Natomiast etap oczyszczania uzyskanych ekstraktów rozpuszczalnikowych został zrealizowany z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej (*SPE*). Identyfikacja oraz oznaczanie ilościowe związków z grupy WWA i PCB w próbkach wody i osadów została przeprowadzona z zastosowaniem techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

2.2.1.1. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów

Zebrane próbki osadów powierzchniowych i rdzeniowych zostały poddane procesowi liofilizacji w temperaturze -48°C i pod ciśnieniem 0,030 MPa. Na rysunku 9 przedstawiono schematycznie poszczególne etapy procedury analitycznej oznaczania zawartości związków z grupy WWA i PCB.



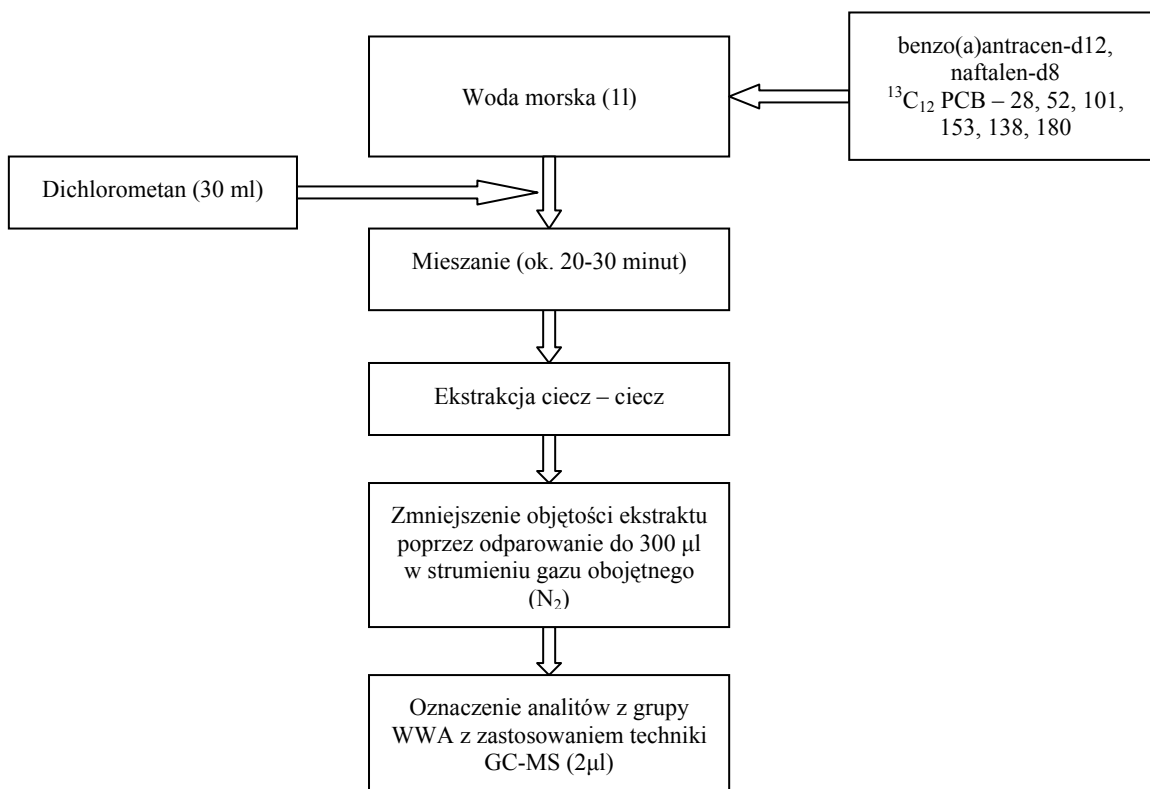
Rysunek 9. Schemat procedury analitycznej oznaczania zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów.

Powyższa procedura została opracowana w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej i poddana weryfikacji w 1998 roku podczas

międzynarodowych badań międzylaboratoryjnych, organizowanych przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (IAEA). W tychże badaniach dokonano oceny procedury pod względem precyzji i dokładności. Wyniki testu były dowodem na to, iż opracowana procedura przygotowania próbek osadów do analizy na zawartość analitów z grupy WWA i PCB zapewnia możliwość uzyskania miarodajnych informacji analitycznych [102].

2.2.1.2. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach wody morskiej

Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach wody została opracowana w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Punkt wyjścia stanowiły założenia procedury analitycznej zawartej w normie PN-EN ISO 17993 *Jakość wody. Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz*. Zgodnie z opisem tej zmodyfikowanej metody na etapie oznaczeń końcowych zastosowano układ chromatograf gazowy – spektrometr mas. W związku z tym obok 15 związków należących do grupy WWA można oznaczać również acenaftylen (związek ten nie wykazuje zdolności fluorescencyjnych i w związku z tym nie jest możliwe jego oznaczanie z wykorzystaniem detektora fluorescencyjnego). Na rysunku 10 został przedstawiony schemat procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach wody morskiej.



Rysunek 10. Schemat procedury przygotowania próbek wody morskiej do oznaczania zawartości związków z grupy WWA i PCB [103].

2.2.1.3. Warunki pracy układu GC – MS

Warunki pracy chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas zostały dobrane w oparciu o dane literaturowe oraz wcześniejsze badania prowadzone w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej [102]. Informacje dotyczące warunków pracy układu GC – MS zostały przedstawione w tabeli 6.

Tabela 6. Warunki pracy układu GC – MS w trakcie badań odpowiednich ekstraktów uzyskanych z próbek wody i osadów dennych w celu oznaczenia zawartości agalitów z grupy WWA i PCB

| Rodzaj medium | Woda | Osad denny | |
|---------------------------|--|---|-----|
| Związki | WWA, PCB | WWA | PCB |
| System dozowania próbki | <i>Split/Splitless</i> – bez podziału strumienia | | |
| Objętość dozowanej próbki | 2 μ l | | |
| Gaz nośny | Hel – 70kPa | | |
| Detektor | Agilent 5975C inert MSD z jonizacją elektronową pracujący w trybie SIM (monitorowania wybranych jonów) | | |
| System integrujący | MSD ChemStation | | |
| Kolumna | Zebron capillary GC column (30m, 0,25 μ m, 25 μ m, temp. max. 320/240°C) | | |
| Program temperaturowy | 40°C do 120°C (40°/min) 120°C do 280°C (5°/min) 280°C przez 17 min | 40°C do 120°C (40°/min) 120°C do 280°C (5°/min) 280°C przez 5 min | |

2.2.1.4. Analiza jakościowa i ilościowa próbek osadów i wody morskiej

Identyfikacja wybranych wcześniej związków została przeprowadzona w oparciu o porównanie czasów retencji jonów fragmentacyjnych charakterystycznych dla danego analitu z grupy WWA i PCB w próbkach rzeczywistych i roztworach wzorcowych. Przy wyborze odpowiednich jonów fragmentacyjnych kierowano się ich intensywnością.

W tabeli 7 zebrano informację na temat czasów retencji analitów z grupy WWA oraz mas jonów fragmentacyjnych powstających w trakcie jonizacji analitów w spektrometrze mas.

Tabela 7. Informacje o jonach fragmentacyjnych które były wykorzystywane na etapie identyfikacji wybranych analitów z grupy WWA w próbkach analizowanych ekstraktów

| Analit | Masy monitorowanych jonów | Czas retencji [min] |
|--|---------------------------|---------------------|
| Naftalen | 128, 127 | 5,9 |
| Acenaftylen | 152, 151 | 10,8 |
| Acenaften | 154, 153 | 11,6 |
| Fluoren | 166, 165 | 13,7 |
| Fenantren | 178, 176 | 18,0 |
| Antracen | 178, 176 | 18,0 |
| Fluoranten | 202, 203 | 23,8 |
| Piren | 202, 203 | 24,9 |
| Benzo(a)antracen | 228, 226 | 30,9 |
| Chryzen | 228, 226 | 30,9 |
| Benzo(b)fluoranten | 252, 250 | 36,1 |
| Benzo(k) fluoranten | 252, 250 | 36,1 |
| Benzo(a)piren | 252, 250 | 37,8 |
| Indeno(123-cd)piren | 277, 276 | 45,6 |
| Dibenzo(ah)antracen | 279, 278 | 47,0 |
| Benzo(ghi)perylene | 277, 276 | 47,8 |
| PCB28 – 2,4,4'-trichlorobifenyl | 256, 258 | 20,1 |
| PCB52 – 2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl | 290, 292 | 21,5 |
| PCB101 – 2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl | 326, 328 | 25,0 |
| PCB118 – 2,3',4,4',5'-pentachlorobifenyl | 326, 328 | 27,9 |
| PCB138 – 2,2',3,4,4',5'-heksachlorobifenyl | 360, 362 | 28,3 |
| PCB153 – 2,2',4,4',5,5'-heksachlorobifenyl | 360, 362 | 29,4 |
| PCB180 – 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl | 396, 394 | 31,9 |

W celu oznaczenia ilościowego poszczególnych związków w badanych próbkach zastosowana została technika wzorca wewnętrznego. Technika wzorca wewnętrznego polega na dodaniu do próbki określonej ilości wzorca, który nie występuje w próbce. W przypadku niniejszych badań wzorcami wewnętrznymi były związki z grupy WWA znaczone deuterem (benzo(a)antracen-d12, nafen-d8) i związki z grupy PCB znaczone izotopami węgla $^{13}\text{C}_{12}$ (PCB – 28, 52, 101, 153, 138, 180). W tabeli 8 zestawiono charakterystyczne jony fragmentacyjne oraz czasy retencji dla substancji wzorcowych.

Tabela 8. Charakterystyczne jony fragmentacyjne substancji wzorcowych

| Substancja wzorcowa | Charakterystyczne jony masowe | Czas retencji [min] |
|--|-------------------------------|---------------------|
| Naftalen – d8 | 136 | 5,9 |
| Benzo(a)antracen – d12 | 240 | 30,8 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28 – 2,4,4' trichlorobifenyl | 268, 270 | 18,9 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52 – 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl | 302, 304 | 20,3 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl | 336, 338 | 23,7 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB153 – 2,2,4,4',5,5' heksachlorobifenyl | 370, 372 | 26,9 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB138 – 2,2',3,4,4',5,5' heksachlorobifenyl | 370, 372 | 27,9 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB180 – 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl | 408, 406 | 30,5 |

Obliczenie zawartości analitów w badanej próbce przeprowadzone zostało w oparciu o porównanie wielkości sygnału przypisywanego analitowi obecnemu w próbkach zawierających wzorce wewnętrzne w określonej ilości oraz wielkości sygnału przypisywanego analitowi w roztworze wzorcowym zawierającym wzorce wewnętrzne w znanej ilości. Ilość analitu w badanej próbce oblicza się na podstawie poniższego wzoru:

$$mY^p = mN_d^p \times \frac{pY^p}{pN_d^p} \times \frac{pN_d^{st}}{pY^{st}} \times \frac{mY^{st}}{mN_d^{st}} \quad /1/$$

gdzie:

mY^p, mY^{st} – masa analitu odpowiednio: w próbce i w roztworze wzorcowym,
 pY^p, pY^{st} – powierzchnia pików chromatograficznych analitu odpowiednio: w próbce i w roztworze wzorcowym,
 mN_d^p, mN_d^{st} – masa substancji wzorcowej odpowiednio: w próbce i w roztworze wzorcowym,
 pN_d^p, pN_d^{st} – powierzchnia pików chromatograficznych substancji wzorcowej odpowiednio: w próbce i w roztworze wzorcowym.

Informację o ilości substancji wzorcowych dodanych do próbek wody i osadu oraz zawartych w roztworze wzorcowym zestawiono w tabeli 9.

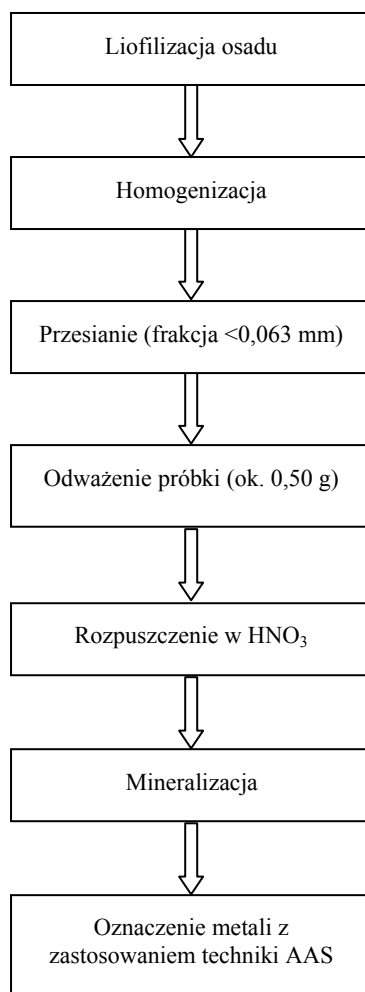
Tabela 9. Masa substancji wzorcowej i analitu w próbce osadu i wody morskiej oraz roztworze wzorcowym

| | | WWA_d | ¹³C₁₂ PCB |
|---|----|-------------------------|--|
| Masa substancji wzorcowej w próbce osadu | ng | 0,20 | 0,17 |
| Masa substancji wzorcowej w próbce wody morskiej | | 0,67 | 0,13 |
| Masa substancji wzorcowej w roztworze wzorcowym | | 0,16 | 0,32 |
| | | PCB_{st} | WWA_{mix} |
| Masa analitu w roztworze wzorcowym | ng | 0,16 | 0,26 |

2.2.2. Oznaczanie zawartości metali w próbkach osadów i wody morskiej

2.2.2.1. Procedura oznaczania metali (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn) w próbkach osadów i wody morskiej

Poszczególne etapy procedury analitycznej oznaczania metali w próbkach osadów zostały schematycznie przedstawione na rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat procedury analitycznej oznaczania zawartości metali w próbkach osadów.

Pomiar zawartości metali w uzyskanych mineralizatach został przeprowadzony w spektrometrze absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu (Zn, Cu) lub z atomizacją w kuwecie grafitowej (pozostałe metale).

Próbki wody o objętości 0,50 ml zostały zmineralizowane i poddane tej samej procedurze oznaczania metali jak próbki osadów dennych.

2.2.2.2. Procedura oznaczania rtęci całkowitej w próbkach osadów i wody morskiej

Zliofilizowane i zhomogenizowane próbki osadu o masie ok. 0,25 g poddano oznaczeniu na zawartość rtęci całkowitej za pomocą analizatora rtęci MA-2000 z wykorzystaniem atomowej spektroskopii absorpcyjnej z techniką zimnych par rtęci (CVAAS).

Próbki wody o objętości 0,50 ml zostały poddane tej samej procedurze oznaczania rtęci jak próbki osadów dennych.

Oznaczenia metali w próbkach osadów i wody morskiej zostały wykonane przez mgr inż. Gabrielę Bajger we współpracy z dr. hab. inż. Piotrem Konieczką z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

2.2.3. Oszacowanie toksyczności – biotesty

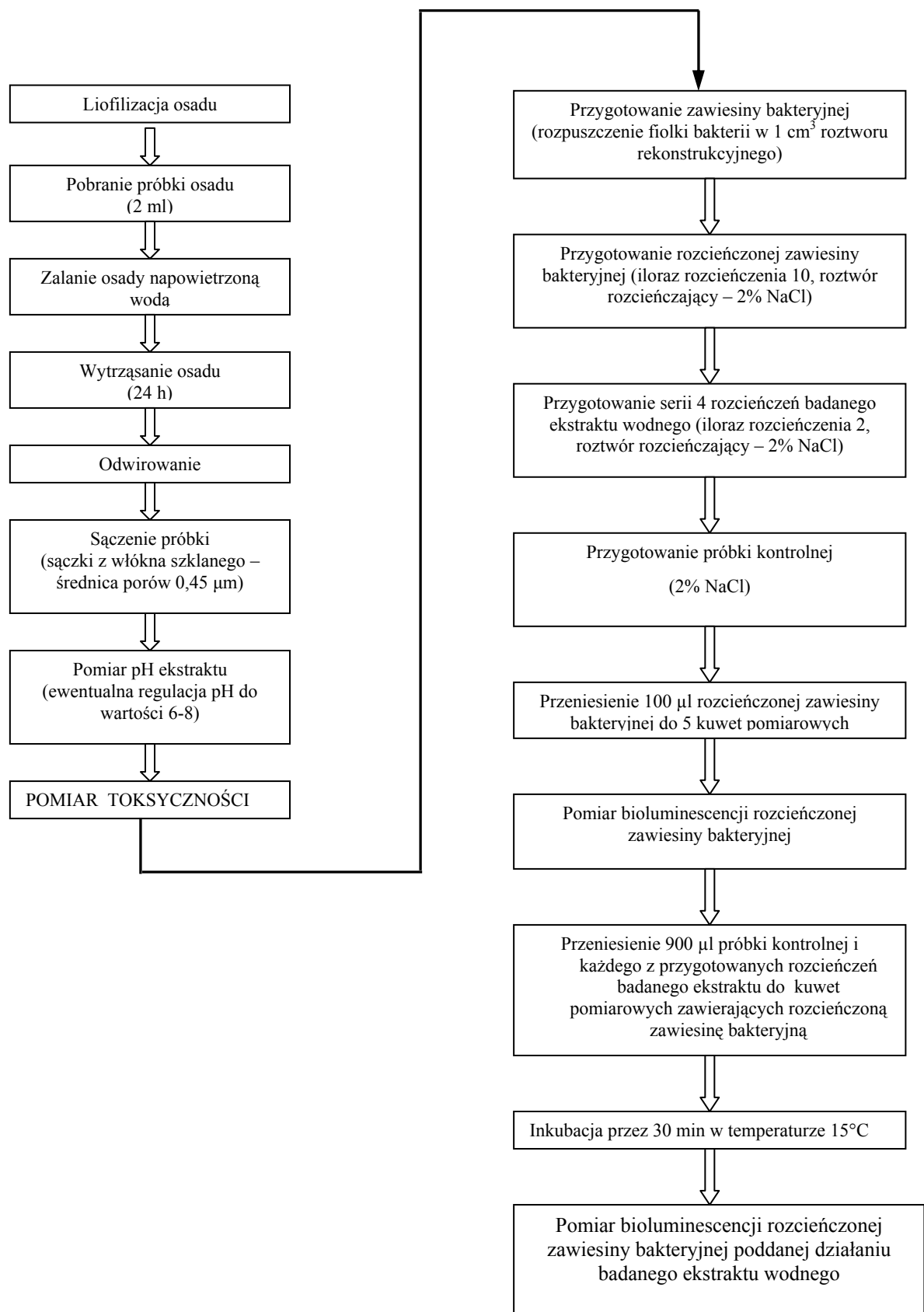
2.2.3.1. Ocena toksyczności ostrej – test *Microtox*[®]

Microtox[®] jest testem do oceny toksyczności ostrej i chronicznej wody i osadów (w zależności od warunków i trybu przeprowadzenia doświadczeń), wykorzystującym morskie bakterie *Vibrio fischeri*, posiadające w normalnych warunkach zdolność emisji światła. W obecności czynników zakłócających metabolizm, luminescencja ulega obniżeniu. Zasada testu opiera się na zastosowaniu szczepu bakterii z uszkodzoną ścianą komórkową, w skutek czego bakterie łatwiej wchłaniają substancje toksyczne. Zmiana luminescencji spowodowana obecnością substancji toksycznych w środowisku mierzona jest przy zastosowaniu analizatora *Microtox*[®] Model 500, będącego bardzo czułym fotometrem zintegrowanym z inkubatorem zapewniającym stałe warunki prowadzenia badań testowych (15°C). Reakcja testowa – zmniejszenie emisji promieniowania świetlnego jest proporcjonalna do stężenia zanieczyszczeń obecnych w próbce.

Procedura przeprowadzenia badań toksyczności ostrej próbek osadów dennych z wykorzystaniem testu *Microtox*[®] została przedstawiona schematycznie na rysunku 12.

Przygotowanie próbek wody do analizy polega na ustabilizowaniu ich pH (w zakresie 6-8), a następnie przeprowadzeniu tej samej procedury oszacowania toksyczności jak w przypadku próbek osadów dennych.

Pomiar toksyczności został oparty o procedurę „81,9% Basic Test”, będącą jedną z wielu dostępnych procedur w oprogramowaniu *MicrotoxOmniTM*.



Rysunek 12. Schemat procedury oszacowania toksyczności ostrej próbek osadów i wody morskiej z wykorzystaniem testu *Microtox*[®].

2.2.3.2. Ocena toksyczności – test *Phytotoxkit*

Test *Phytotoxkit* jest przykładem testu roślinnego, którego zasada działania opiera się na pomiarze ilości kiełkujących nasion i na pomiarze zahamowania wzrostu młodych korzeni po ekspozycji (trzy dni) wybranych nasion na działanie substancji toksycznych lub skażonej gleby czy osadów wobec gleby kontrolnej (analogicznie do normy ISO 11269-1 „Określanie efektów skażenia gleby – Cz. 1. Metoda pomiaru zahamowania wzrostu korzeni”).

W standardowym teście *Phytotoxkit* używane są wyselekcjonowane nasiona 3 roślin:

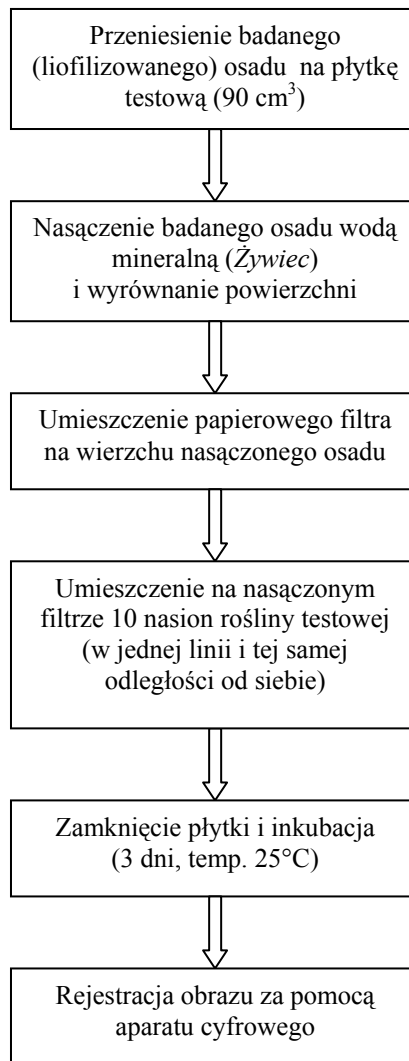
- jednoliścienne sorgo (*Sorghum sacharatum*);
- dwuliścienne rukiew (*Lepidium sativum*);
- dwuliścienne gorczyca (*Sinapis alba*).

W celu oszacowania toksyczności próbek osadów i wody morskiej z pośród trzech roślin wskaźnikowych wybrana została gorczyca (*Sinapis alba*). Schemat procedury oszacowania toksyczności próbek osadów wobec gorczycy został przedstawiony na rysunku 13.

W przypadku analizy próbek wody na płytkę testową nanosi się bawełnianą watę, która następnie zostaje nasączona badaną próbką wody morskiej.

Pomiar kiełkowania nasion oraz zahamowania wzrostu korzenia następuje poprzez rejestrację obrazu przy pomocy aparatu fotograficznego i wprowadzenie uzyskanych obrazów do komputerowego programu analizy obrazu (*Image Tools*). Uzyskane wyniki podaje się jako wartość procentowe zahamowanie kiełkowania nasion i zahamowanie wzrostu korzeni w odniesieniu do próbki kontrolnej

Pomiary toksyczności wobec organizmów wskaźnikowych *V. fischeri* i *S. alba* zostały wykonane przez dr inż. Agnieszkę Sagajdakow z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

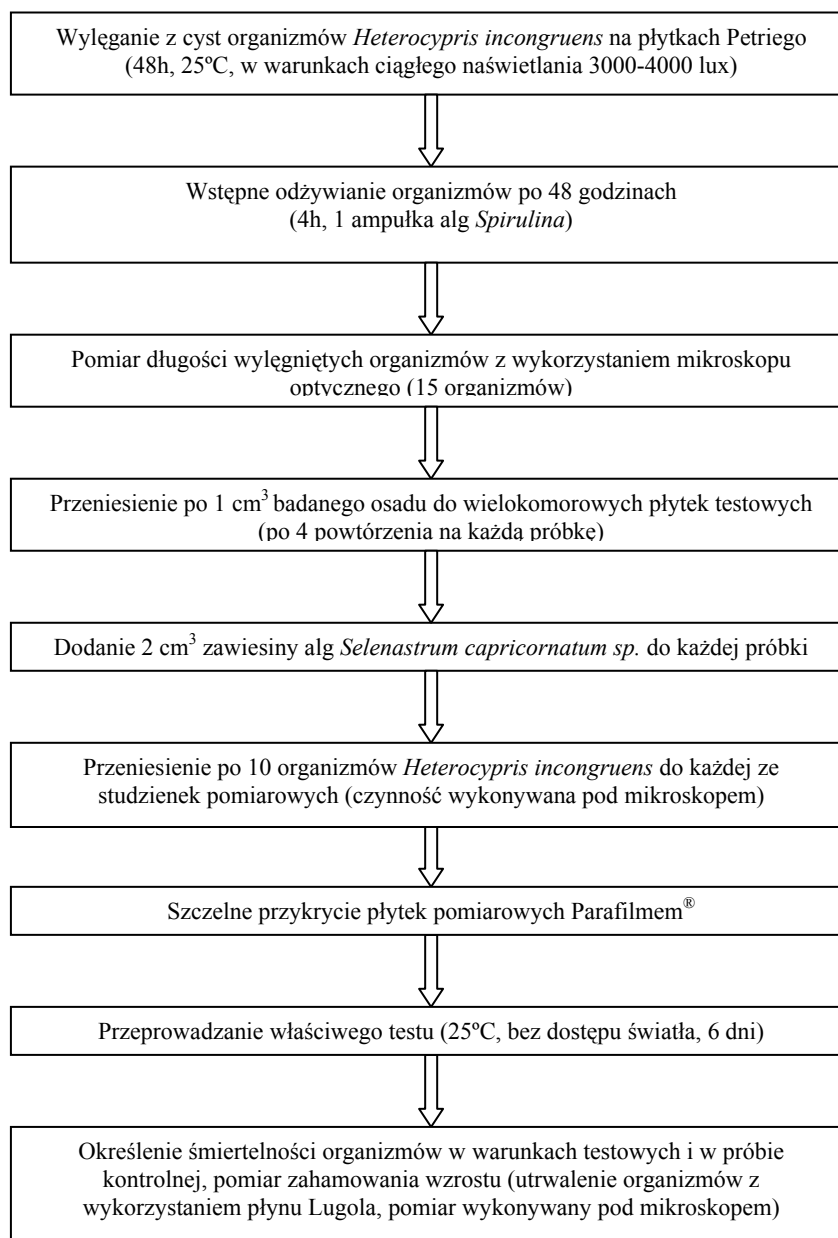


Rysunek 13. Schemat procedury przeprowadzenia badań z wykorzystaniem testu *Phytotoxkit*.

2.2.3.3. Ocena toksyczności chronicznej – test *Ostracodtoxkit FTM*

Ostracodtoxkit FTM jest testem, służącym do oceny toksyczności chronicznej osadów wykorzystującym skorupiaki *Heterocypris incongruens* (małżoraczki). Ocena toksyczności opiera się na obserwacji dwóch efektów: zahamowaniu szybkości wzrostu badanych organizmów oraz na określeniu ich śmiertelności wskutek kontaktu z próbką. Zahamowanie szybkości wzrostu badano, mierząc długość żywych małżoraczek po zakończeniu badań (6 dni) i porównywano ją ze średnią wartością obliczoną w dniu rozpoczęcia testu.

Poszczególne etapy procedury testu *Ostracodtoxkit FTM* zostały przedstawione na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat procedury przeprowadzenia badań z wykorzystaniem testu *Ostracodtoxkit F*[®].

Zahamowanie przyrostu małżoraczków można obliczyć korzystając z następującej zależności:

$$\text{zahamowanie przyrostu} = \left[\frac{L_{kon} - L_{pocz}}{L_{pocz}} \right] \cdot 100\% \quad /2/$$

gdzie: L_{kon} – długość końcowa organizmu [μm],

L_{pocz} – długość początkowa organizmu [μm],

Śmiertelność została oszacowana poprzez zliczenie martwych osobników w badanych próbkach i próbce odniesienia. Do obliczeń wykorzystuje się następującą zależność:

$$\text{śmiertelność} = \left[100 - \frac{L_{\text{test}}}{L_{\text{próba kontrolna}}} \right] \cdot 100\% \quad /3/$$

gdzie: L_{test} – długość organizmów w badanej próbce [μm],

$L_{\text{próba kontrolna}}$ – długość organizmów w próbce kontrolnej [μm],

Przebieg testu uznaje się za przeprowadzony prawidłowo, jeżeli śmiertelność organizmów w próbce kontrolnej jest na poziomie poniżej 20%, a średni przyrost długości organizmów wynosił powyżej 400 μm . Wymagania te spełnione zostały we wszystkich przeprowadzonych badaniach.

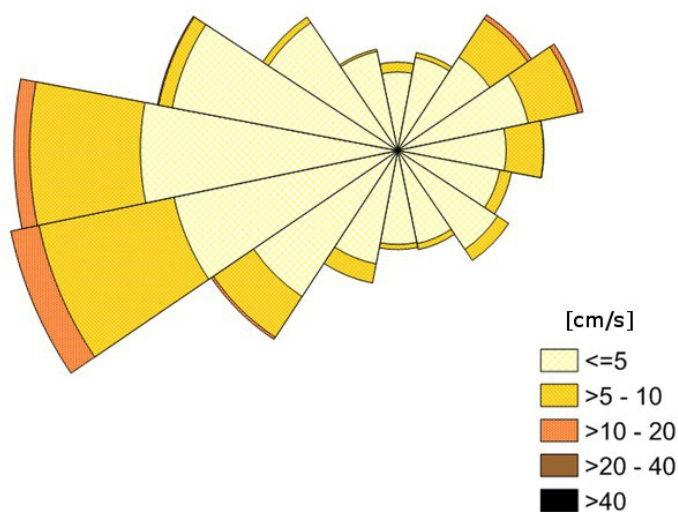
Oszacowanie toksyczności chronicznej wobec organizmu wskaźnikowego *H. incongruens* zostało wykonane przez dr. inż. Błażeja Kudłaka z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

2.3. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU ZALEGANIA WRAKU STATKU S/S *STUTTGART*

Wrak statku *s/s Stuttgart* leży w zachodniej części Zatoki Gdańskiej (Zatoka Pucka) w odległości ok. 2 mil morskich od portu w Gdyni. Jest to obszar szczególnie narażony na zanieczyszczenia antropogeniczne ze względu na silne zurbanizowanie i uprzemysłowienie. W tym regionie zlokalizowane są ważne aglomeracje miejskie polskiego wybrzeża Bałtyku, tj. Gdańsk, Sopot i Gdynia tworzące tzw. Trójmiast oraz Reda, Rumia i Wejherowo tworzące tzw. Małe Trójmiasto. Porty w Gdańsku i Gdyni wraz z zapleczem przemysłowym oraz związany z nimi transport morski stanowią istotne źródło zanieczyszczeń wód Zatoki Gdańskiej. Duży wpływ na stan wód Zatoki Gdańskiej mają wpływające do niej wody rzeczne, szczególnie wody rzeki Wisły.

Wrak statku *s/s Stuttgart* zalega na głębokości 21-23 m. Zachodni rejon obszaru zalegania wraku stanowi część podbrzeża o głębokości 15-20 m, natomiast wschodnią częścią otoczenia wraku jest prawie płaska płaszczyna o głębokości 21-23 m [98, 99]. Statek leży dziobem skierowanym w kierunku północno-wschodnim.

Wpływ na zmiany aktualnych warunków zachodzących na dnie morza w miejscu, w którym znajduje się wrak *s/s Stuttgart*, ma dynamika przemieszczania się mas wodnych w warstwie przydennej. Bałtyk jest śródlądowym morzem otoczonym ze wszystkich stron obszarami lądowymi, stąd obserwowany ruch wody wynika głównie z charakteru prądów pojawiających się w tym rejonie morza. Natomiast wpływ zjawisk pływowych jest tu w praktyce pomijalny, ponieważ fala pływowa wchodząca z Morza Północnego zanika w płytkich cieśninach duńskich [104]. Na rysunku 15 przedstawiono rozkład przepływów wody w warstwach położonych na głębokości 18-24 m.



Rysunek 15. Rozkład przepływów wody w warstwach położonych na głębokości 18-24 m. (model HIROMB, dane dla roku 2009, prędkości przepływu wody w cm/s) [105].

Z przedstawionego diagramu jednoznacznie wynika, iż w warstwach wody znajdującej się bezpośrednio przy dnie dominującymi są przepływy do sektora zachodniego i południowo-zachodniego, przy czym średnie prędkości przepływów wody w ciągu roku najczęściej wynoszą od 2 do 5 cm/s [105].

Ponadto należy wskazać, iż obszar zalegania wraku statku *s/s Stuttgart* określany jest jako miejsce depozycji oraz redepozycji (ponownego przemieszczania) osadów piaszczysto-mulistych, z tempem sedimentacji od ok. 0,25-1,0 mm/rok [106].

2.4. POBIERANIE PRÓBEK

Próbki wody morskiej, osadów dennych oraz rdzenie zostały pobrane ze statku *r/v IMOR*, należącego do Instytutu Morskiego w Gdańsku w ramach współpracy z Zakładem

Oceanografii Operacyjnej. Pobrano 24 próbki wody morskiej i osadów powierzchniowych (W1-W4, C1-C20) oraz 9 rdzeni (WR1-WR9). W tabeli 10 przedstawione zostały miejsca pobrania próbek wody morskiej i osadów powierzchniowych.

Tabela 10. Miejsca pobrania próbek osadów i wody morskiej w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*

| Numer próbki | Rodzaj próbki | Miejsce pobrania |
|---------------------|--|------------------------------|
| C1 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'38.07N 18°37'16.15E |
| C2 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'38.41N 18°37'16.94E |
| C3 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'38.58N 18°37'18.06E |
| C4 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'39.24N 18°37'19.17E |
| C5 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'39.45N 18°37'12.69E |
| C6 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'35.65N 18°37'16.00E |
| C7 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'35.58N 18°37'04.43E |
| C8 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'36.79N 18°37'17.02E |
| C9 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'39.06N 18°37'04.53E |
| C10 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'43.38N 18°37'04.47E |
| C11 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'31.80N 18°37'04.38E |
| C12 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'43.35N 18°37'12.16E |
| C13 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'36.15N 18°37'12.74E |
| C14 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'31.91N 18°37'12.60E |
| C15 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'43.38N 18°37'18.79E |
| C16 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'36.26N 18°37'19.28E |
| C17 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'31.91N 18°37'19.03E |
| C18 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'43.49N 18°37'25.22E |
| C19 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'39.62N 18°37'25.27E |
| C20 | woda morska osad powierzchniowy | 54°33'36.31N 18°37'25.32E |
| WR1/W1 | rdzeń/ woda morska, osad powierzchniowy | 54°33'37.27N 18°37'00.87E |
| WR2/W2 | rdzeń/ woda morska, osad powierzchniowy | 54°33'34.84N 18°37'01.06E |
| WR3/W3 | rdzeń/ woda morska, osad powierzchniowy | 54°33'39.20N 18°37'15.79E |
| WR4/W4 | rdzeń/ woda morska, osad powierzchniowy | 54°33'36.77N 18°37'17.08E |
| WR5 | rdzeń | 54°33'41.67N 18°37'00.90E |

Tabela 10. c.d.

| | | |
|------------|-------|------------------------------|
| WR6 | rdzeń | 54°33'33.90N 18°37'08.30E |
| WR7 | rdzeń | 54°33'37.71N 18°37'08.06E |
| WR8 | rdzeń | 54°33'33.82N 18°37'15.98E |
| WR9 | rdzeń | 54°33'41.78N 18°37'08.01E |

Próbki wody morskiej były pobierane przy pomocy batometru około 0,5 metra nad dnem. Natomiast próbki osadów powierzchniowych były pobierane chwytakiem *van Veen'a* o objętości ok. 5 dm³ (rysunek 16). Następnie po zabezpieczeniu zostały przewiezione do laboratorium i zamrożone.



(a)



(b)

Rysunek 16. Urządzenia wykorzystane na etapie pobrania próbek osadów dennych:
a – chwytak *van Veen'a*; **b** – wibrosonda typu VKG-4.

Rdzenie zostały pobrane przy pomocy wibrosondy typu VKG-4 (rysunek 16). Rdzenie zostały zabezpieczone przed utratą naturalnych cech, następnie przewiezione do Instytutu Morskiego w Gdańsku, gdzie zostały poddane analizie geologicznej (w ramach współpracy z dr. hab. Leszkiem Łęczyńskim z Zakładu Geologii Morza Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego). W tabeli 11 zestawiono informacje związane z makroskopową charakterystyką rdzeni.

Tabela 11. Charakterystyka makroskopowa rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*

| Rdzeń | Długość warstwy [cm] | Opis makroskopowy rdzeni |
|-------|----------------------|--|
| WR1 | 0-40 | Szlam organiczny, barwa czarna, w stropie detrytus muszli, wkładki torfu, w części spągowej piaszczysty. |
| | 40-77 | II, barwa stalowo-szara, plastyczny, nawodniony. |
| | 77-110 | Piasek mulisty, barwa stalowo-szara, nawodniony. |
| | 110-138 | Piasek drobno- i średnioziarnisty, barwa szara, nawodniony. |
| WR2 | 0-41 | Piasek średnioziarnisty z mazutem, barwa czarna, intensywny zapach węglowodorów, fragmenty żwiru o śr. 0,8-1,0 cm, detrytus fauny morskiej. |
| | 41-75 | II, barwa stalowo-szara, plastyczny, nawodniony. |
| | 75-207 | Piasek drobno- i średnioziarnisty, barwa szara (130 cm wkładka detrytusu z fauny morskiej, 190 cm fragment drewna). |
| WR3 | 0-48 | Piasek średnio- i gruboziarnisty przesycony mazutem, intensywny zapach węglowodorów, wkładki torfu. |
| | 48-110 | II, barwa czarno-szara. |
| | 110-240 | II, barwa ciemno-szara. |
| WR4 | 0-41 | Piasek drobno- i średnioziarnisty przesycony mazutem, całe skorupy omułka (14 cm, 26 cm), intensywny zapach węglowodorów (34 cm wkładka przerobionej materii organicznej). |
| | 41-60 | Muł piaszczysty, barwa stalowo-szara. |
| | 60-76 | Piasek drobnoziarnisty, wkładka z torfem, detrytus fauny morskiej. |
| | 76-143 | Barwa stalowo-czarna. |
| | 143-230 | Barwa stalowo-szara. |
| WR5 | 0-48 | Piasek różnoziarnisty, muł, fragmenty żwiru, barwa szara |
| | 48-130 | II, barwa stalowo-szara, |
| | 130-238 | Piasek drobnoziarnisty, szary. |
| WR6 | 0-20 | Muł piaszczysty na powierzchni występuje mazut. |
| | 20-37 | Piasek różnoziarnisty z wkładką torfu, barwa szaro-czarna |
| | 37-100 | Piasek mulisty z okruskami żwiru |
| | 100-118 | Piasek różnoziarnisty ze żwirem i materią organiczną |
| | 118-195 | II barwa stalowo-czarna |
| | 195-222 | II barwa szara |
| | 222-296 | Piasek drobnoziarnisty, barwa szara |
| WR7 | 0-29 | Piasek różnoziarnisty z materią organiczną, barwa czarno-szara, wkładki torfu. |
| | 29-134 | Muł piaszczysty ze żwirem |
| | 134-139 | Piasek różnoziarnisty, barwa stalowo-czarna |
| | 139-224 | II, barwa szaro-czarna |
| | 224-241 | II, barwa szara |
| | 241-275 | Piasek średnioziarnisty, barwa szara |
| WR8 | 0-100 | Piaski różnoziarniste z wkładkami torfu, mułu, domieszki materii organicznej, barwa czarna |
| | 100-184 | II, barwa czarna, materia organiczna |
| | 184-290 | II, barwa szara |
| WR9 | 0-33 | Piasek różnoziarnisty z materią organiczną |
| | 33-125 | II, barwa stalowo-czarna |
| | 125-238 | Piasek drobnoziarnisty stalowo-szary |

Próbki rdzeni do badań zostały pobrane z następujących warstw (cm): 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-120, 120-160 (138 WR1), 160-207 (WR2), 160-240 (WR3), 160-230 (WR4), 160-220 (WR5-WR9), 220-238 (WR5), 220-296 (WR6), 220-275 (WR7), 220-290 (WR8), 220-238 (WR9). Na rysunku 17 został przedstawiony obraz dna uzyskany z sondy

wielowiązkowej wraz z naniesionymi punktami pobrania próbek wody morskiej, osadów powierzchniowych oraz rdzeni.

2.5. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

2.5.1. Zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów i wody morskiej

Analiza pobranych próbek osadów i wody morskiej na zawartość związków z grupy WWA i PCB została poprzedzona:

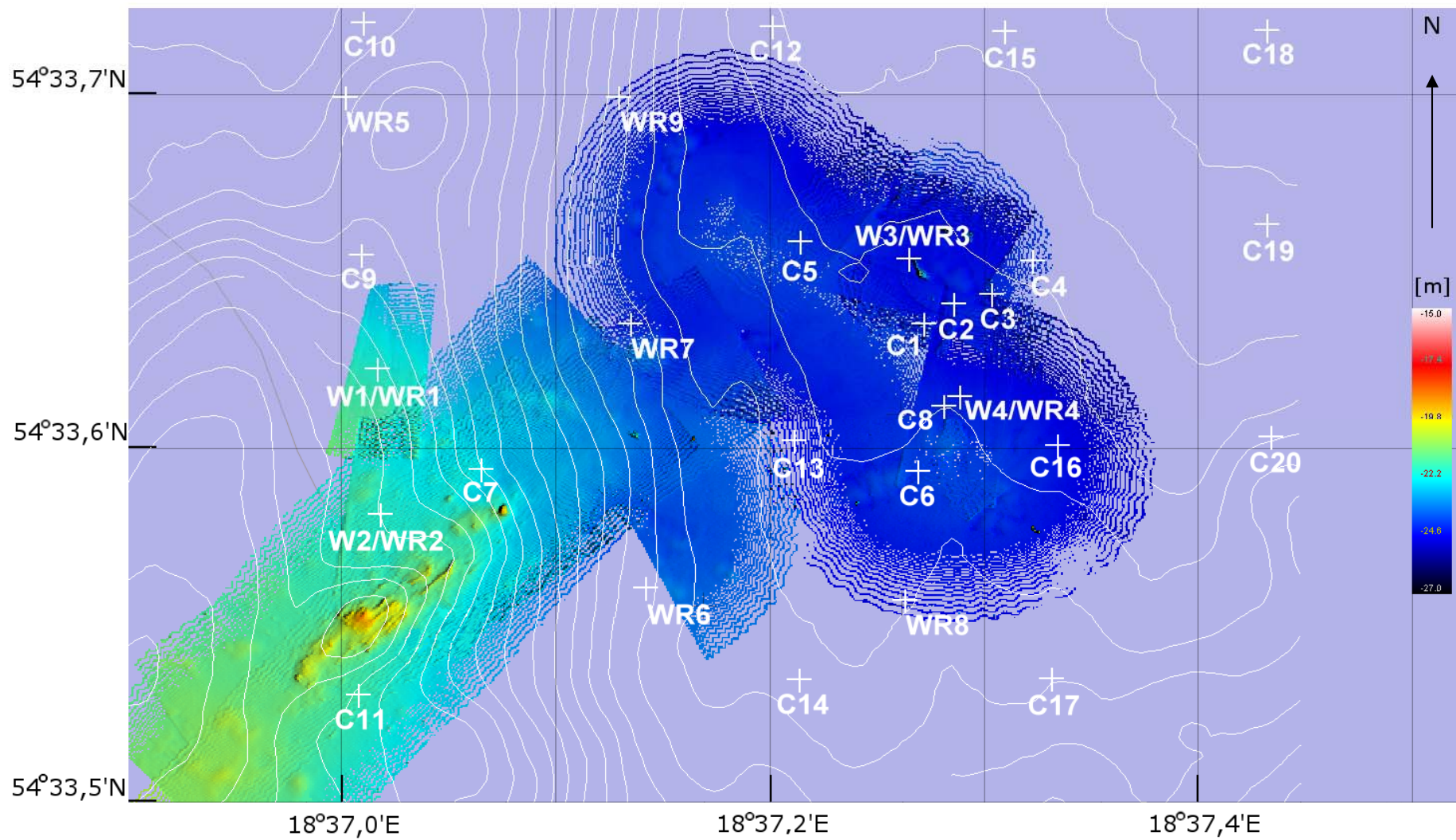
- wykonaniem kalibracji układu GC-MS,
- wyznaczeniem podstawowych parametrów walidacyjnych w oparciu o parametry uzyskanych krzywych kalibracyjnych,
- oszacowaniem niepewności pomiarowej.

2.5.1.1. Kalibracja układu GC-MS

Etap kalibracji polegał na sporządzeniu krzywych wzorcowych dla poszczególnych analitów poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy powierzchnią piku chromatograficznego dla danego analitu, a jego stężeniem w próbkach odpowiednich mieszanin wzorcowych, które dozowano do urządzenia pomiarowego (GC-MS). W tym celu przygotowano:

- trzy serie roztworów wzorcowych w których stężenia zawierały się w granicach:
 - 4-140 ng,
 - 140-400 ng,
 - 400-18000 ng każdego związku z grupy WWA w 1 ml roztworu;
- jedną serię roztworów wzorcowych w których stężenia zawierały się w granicach 1-200 ng każdego związku z grupy PCB w 1 ml roztworu.

Ponadto, do każdego roztworu wzorcowego została dodana stała ilość znaczonego izotopowo wzorców wewnętrznych – dla WWA benzo(a)antracen-d12 i naftalen-d8, natomiast dla PCB mieszanina 6 wzorców znaczonego izotopami węgla $^{13}\text{C}_{12}$.



Rysunek 17. Obraz dna uzyskany z sondy wielowiązkowej wraz z naniesionymi punktami pobrania próbek osadów i wody morskiej.

Do kolumny chromatograficznej wprowadzono próbki roztworów wzorcowych o objętości 2 µl. Na podstawie otrzymanych wyników (z których każdy był średnią z trzech równoległych oznaczeń) sporządzono krzywe kalibracyjne (tabela 12). Na podstawie uzyskanych krzywych kalibracyjnych wyznaczone zostały współczynniki regresji świadczące o liniowości metody w danym zakresie stężeń analitów. Ponadto w oparciu o uzyskane krzywe kalibracyjne wyznaczone zostały podstawowe parametry walidacyjne.

2.5.1.2. Wyznaczenie parametrów walidacyjnych

Granica wykrywalności (LOD) została obliczona korzystając z zależności opisanej za pomocą równania /4/:

$$LOD = \frac{3,3 \times s}{a} \quad /4/$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi spektrometru mas przy najmniejszym stężeniu mieszaniny 16 związków z grupy WWA lub 7 związków z grupy PCB,

a – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej.

Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (LOQ) wykorzystano zależność, opisywaną za pomocą równania /5/:

$$LOQ = 3 \times LOD \quad /5/$$

Przedstawione w tabeli 12 wartości liczbowe granicy wykrywalności metody analitycznej (MDL) i granicy oznaczalności metody analitycznej (MQL) dla próbek osadów dennych i wody morskiej zostały wyrażone jako zawartość analitu w całej objętości ekstraktu w stosunku do odważki (osady denne) lub objętości (woda morska) próbki.

Tabela 12. Parametry krzywych kalibracyjnych oraz obliczone parametry walidacyjne metodyki oznaczania analitów z grupy WWA i PCB w przypadku zastosowania układu GC-MS na etapie oznaczeń końcowych

| | Kalibracja | | | | | | | | | Liniiowość | | | Granica wykrywalności metody analitycznej | | Granica oznaczalności metody analitycznej | | Powtarzalność | | |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|--|---------|---------|---------|--------|---------|-------------------------|-------|-------|---|--------|---|--------|---|----------|----------|
| | Zakres stężeń [ng/ml] | | | Współczynniki krzywej kalibracyjnej (y=ax+b) | | | | | | Współczynnik regresji r | | | MDL | | MQL | | Współczynnik zmienności (CV) dla roztworów wzorcowych [%] | | |
| | I | II | III | I | | II | | III | | I | II | III | osad | woda | osad | woda | | | |
| | | | | A | b | a | b | a | b | | | | [ng/g] | [ng/l] | [ng/g] | [ng/l] | | | |
| WWA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Naftalen | 4 - 140 | 140 - 400 | 400 - 18000 | 0,9510 | -0,0053 | 1,0948 | -0,0105 | 0,0248 | 0,0199 | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 2,8 | 0,83 | 8,4 | 2,5 | 0,51-9,5 | 0,16-3,8 | 0,91-3,2 |
| Acenaftylen | | | | 1,7192 | 0,0627 | 2,0833 | -0,0774 | 0,0315 | 0,0156 | 0,981 | 0,975 | 0,997 | 3,6 | 1,1 | 11 | 3,3 | 12-23 | 3,8-18 | 0,70-12 |
| Acenaften | | | | 0,5029 | 0,0382 | 0,7129 | -0,0222 | 0,0093 | 0,0065 | 0,973 | 0,973 | 0,997 | 3,4 | 1,0 | 10 | 3,1 | 9,6-25 | 4,3-18 | 1,1-12 |
| Fuoren | | | | 1,1262 | 0,0467 | 1,4302 | -0,0502 | 0,0214 | 0,0106 | 0,979 | 0,976 | 0,997 | 3,5 | 1,1 | 11 | 3,2 | 11-24 | 7,9-17 | 1,3-13 |
| Fenantren | | | | 1,4940 | 0,0636 | 1,8677 | -0,0607 | 0,0302 | 0,0112 | 0,984 | 0,979 | 0,998 | 3,5 | 1,1 | 11 | 3,2 | 11-20 | 3,4-17 | 1,1-12 |
| Antracen | | | | 1,3914 | 0,0300 | 1,6206 | -0,0573 | 0,0286 | 0,0040 | 0,987 | 0,982 | 0,998 | 3,5 | 1,1 | 11 | 3,2 | 10-17 | 2,3-15 | 1,3-11 |
| Fluoranten | | | | 0,2365 | 0,0052 | 0,2993 | -0,0100 | 0,0054 | 0,0009 | 0,989 | 0,987 | 0,999 | 6,2 | 1,8 | 19 | 5,5 | 8,0-23 | 3,6-12 | 0,92-8,5 |
| Piren | | | | 0,2573 | 0,0032 | 0,3129 | -0,0112 | 0,0056 | 0,0011 | 0,991 | 0,986 | 1,000 | 3,5 | 1,1 | 11 | 3,2 | 5,7-25 | 4,9-12 | 1,1-7,9 |
| Benzo[a]antracen | | | | 0,8727 | 0,0015 | 1,1128 | -0,0583 | 0,0259 | -0,0157 | 0,997 | 0,978 | 0,996 | 3,3 | 0,99 | 9,9 | 3,0 | 1,9-12 | 0,67-2,6 | 0,18-2,0 |
| Chryzen | | | | 0,9203 | 0,0187 | 1,1294 | -0,0446 | 0,0188 | 0,0115 | 0,998 | 0,992 | 0,998 | 1,4 | 0,40 | 4,2 | 1,2 | 2,5-7,8 | 0,67-11 | 0,37-2,0 |
| Benzo[b]fluoranten | | | | 0,6089 | -0,0188 | 0,6480 | -0,0280 | 0,0222 | -0,0368 | 0,975 | 0,982 | 0,983 | 3,8 | 1,1 | 11 | 3,4 | 4,6-16 | 2,2-10 | 1,0-8,1 |
| Benzo[k]fluoranten | | | | 0,9216 | -0,0173 | 1,1199 | -0,0509 | 0,0135 | 0,0268 | 0,996 | 0,988 | 0,998 | 3,8 | 1,1 | 11 | 3,4 | 6,4-21 | 5,3-10 | 3,0-5,1 |
| Benzo[a]piren | | | | 0,6080 | -0,0170 | 0,6824 | -0,0343 | 0,0144 | -0,0058 | 0,990 | 0,984 | 0,998 | 1,6 | 0,48 | 4,8 | 1,4 | 4,3-14 | 6,7-15 | 1,1-12 |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | | | 0,0853 | -0,0001 | 0,0941 | -0,0046 | 0,0025 | -0,0030 | 0,957 | 0,974 | 0,998 | 6,7 | 2,0 | 20 | 6,1 | 0,97-19 | 5,8-16 | 1,9-14 |
| Dibenzo[a,h]antracen | 0,0866 | -0,0002 | 0,0971 | -0,0055 | 0,0029 | -0,043 | 0,978 | 0,956 | 0,996 | 6,6 | 2,0 | 20 | 5,9 | 4,3-19 | 2,9-17 | 2,1-13 | | | |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,1159 | -0,0019 | 0,1468 | -0,0071 | 0,0030 | -0,0018 | 0,966 | 0,981 | 0,998 | 6,9 | 2,1 | 21 | 6,3 | 4,9-23 | 4,9-20 | 2,2-12 | | | |
| PCB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | I | | | I | | | | | | I | | | | | | | I | | |
| | | | | a | | b | | | | | | | | | | | | | |
| PCB 28 | | | | 5,7033 | | 0,0030 | | | | 0,999 | | | 0,015 | 0,15 | 0,045 | 0,45 | 0,22-7,6 | | |
| PCB 52 | | | | 5,6245 | | 0,0044 | | | | 0,999 | | | 0,022 | 0,22 | 0,066 | 0,66 | 0,65-7,2 | | |
| PCB 101 | | | | 4,5487 | | 0,0031 | | | | 0,999 | | | 0,025 | 0,24 | 0,075 | 0,72 | 0,41-6,2 | | |
| PCB 118 | | | | 4,7404 | | 0,0028 | | | | 0,995 | | | 0,056 | 0,57 | 0,17 | 1,7 | 2,5-8,6 | | |
| PCB 153 | | | | 5,0829 | | 0,0077 | | | | 0,999 | | | 0,023 | 0,24 | 0,069 | 0,72 | 0,96-8,9 | | |
| PCB 138 | | | | 5,9480 | | 0,0078 | | | | 0,998 | | | 0,044 | 0,44 | 0,13 | 1,3 | 0,86-3,9 | | |
| PCB 180 | | | | 5,3620 | | 0,0046 | | | | 0,999 | | | 0,012 | 0,12 | 0,036 | 0,36 | 0,41-4,7 | | |

2.5.1.3. Oszacowanie niepewności

Biorąc pod uwagę fakt, iż główny wpływ na wartość niepewności wyników oznaczania związków z grupy WWA i PCB ma niepowtarzalność wyników, dlatego względna rozszerzona niepewność (U) obliczona została w oparciu o zależność:

$$U = k \times \frac{CV}{\sqrt{n}} \quad /6/$$

gdzie:

k – współczynnik rozszerzenia równy 2 dla poziomu prawdopodobieństwa wynoszącego 95%,

CV – współczynnik zmienności obliczony jako stosunek wartości odchylenia standardowego do wartości średniej współczynników odpowiedzi serii pomiarów roztworów wzorcowych w całym zakresie pomiarowym dla danego związku,

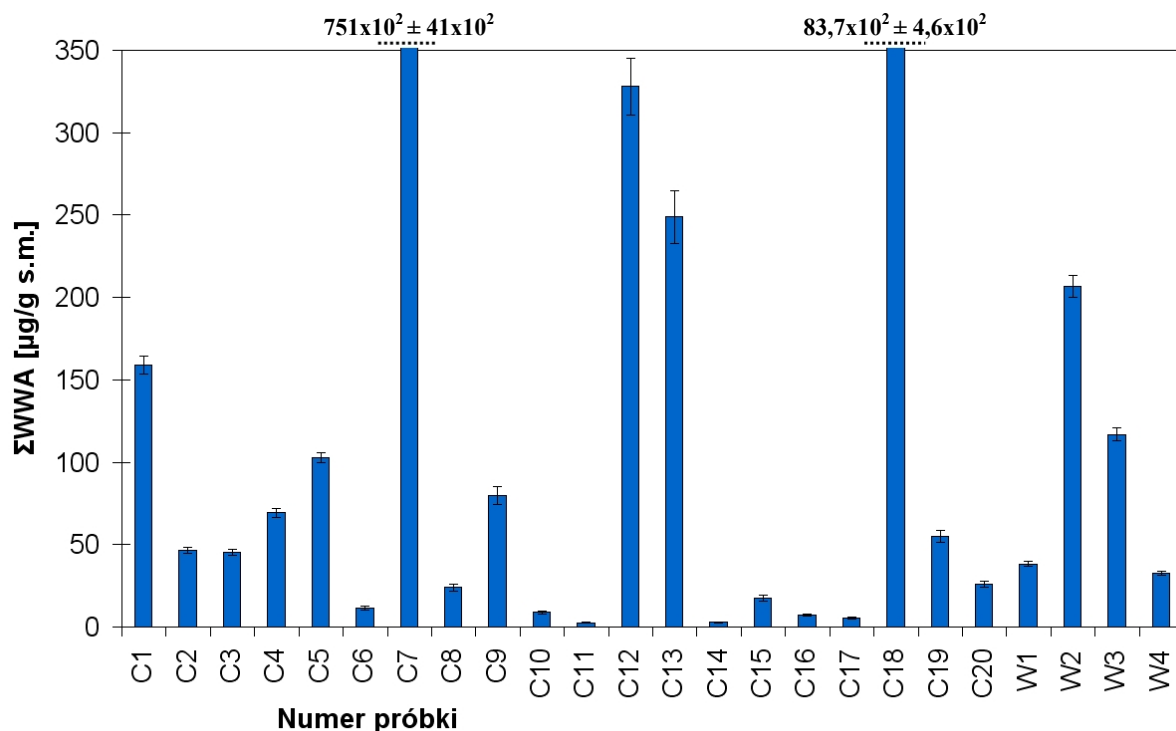
n – liczba pomiarów, na podstawie których wyliczony został współczynnik zmienności.

2.5.1.4. Wyniki analiz próbek rzeczywistych

2.5.1.4.1. Zawartość związków z grupy WWA w próbkach osadów powierzchniowych i rdzeniach

Przeprowadzono analizę chromatograficzną ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek osadów powierzchniowych i rdzeni. Uzyskane wyniki zostały zestawione w tabelach 1-2 w załączniku 1 oraz przedstawione w postaci histogramów na rysunkach 18-19.

Analizując dane uzyskane dla próbek osadów powierzchniowych, należy stwierdzić, iż największe stężenie sumy analitów z grupy WWA występuje w osadach powierzchniowych pobranych w punktach C7, C18, C12 i C13. Należy zwrócić uwagę, iż wartości dla próbek pobranych w punktach C7 i C18 są bardzo wysokie i wynoszą odpowiednio $75,1 \pm 4,1$ i $8,37 \pm 0,46$ mg/g s.m (suchej masy). Najniższe poziomy zawartości związków z grupy WWA w osadach powierzchniowych zostały zaobserwowane w próbkach pobranych w punktach C14 i C11 i wynosiły odpowiednio $2,84 \pm 0,30$ i $2,64 \pm 0,30$ $\mu\text{g/g}$ s.m (rysunek 18).

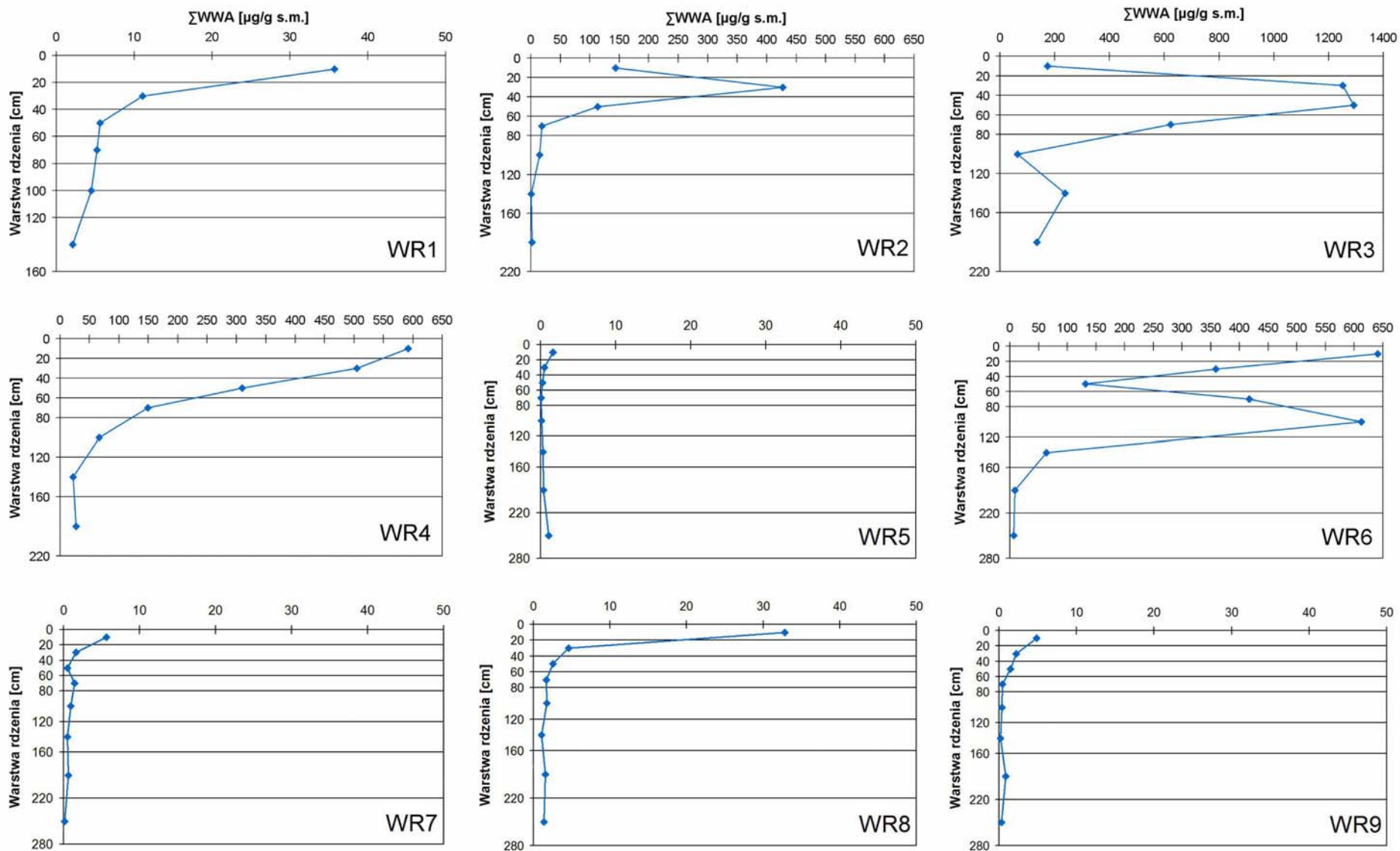


Rysunek 18. Stężenia sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ΣWWA) w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

W przypadku próbek pobranych z rdzeni uzyskane wyniki wskazują, iż najwyższy poziom zawartości związków z grupy WWA występuje w przypadku rdzeni pobranych w punktach WR3 ($63,8 \pm 5,5 - 12,9 \times 10^2 \pm 1,2 \times 10^2$ μg/g s.m. dla ΣWWA), WR6 ($6,37 \pm 0,78 - 641 \pm 37$ μg/g s.m. dla ΣWWA) i WR4 ($22,3 \pm 2,2 - 592 \pm 54$ μg/g s.m. dla ΣWWA), przede wszystkim w warstwach 0-80 cm (rysunek 19).

W przypadku większości rdzeni zauważony został spadek zawartości związków z grupy WWA wraz z głębokością, z której pobrane zostały próbki z danego rdzenia.

Najniższy poziom zawartości związków z grupy WWA został zaobserwowany w przypadku próbek pobranych z rdzenia WR5 ($0,0913 \pm 0,0078 - 1,62 \pm 0,18$ μg/g s.m. dla ΣWWA).

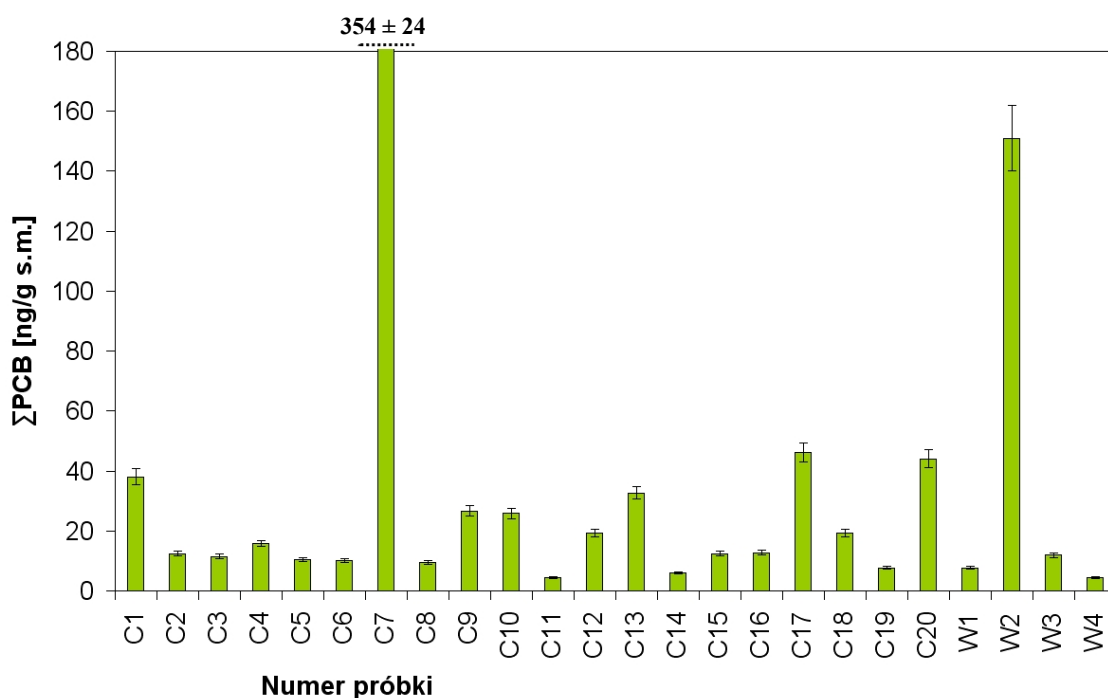


Rysunek 19. Stężenia sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Σ WWA) w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

2.5.1.4.2. Zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów powierzchniowych i rdzeniach

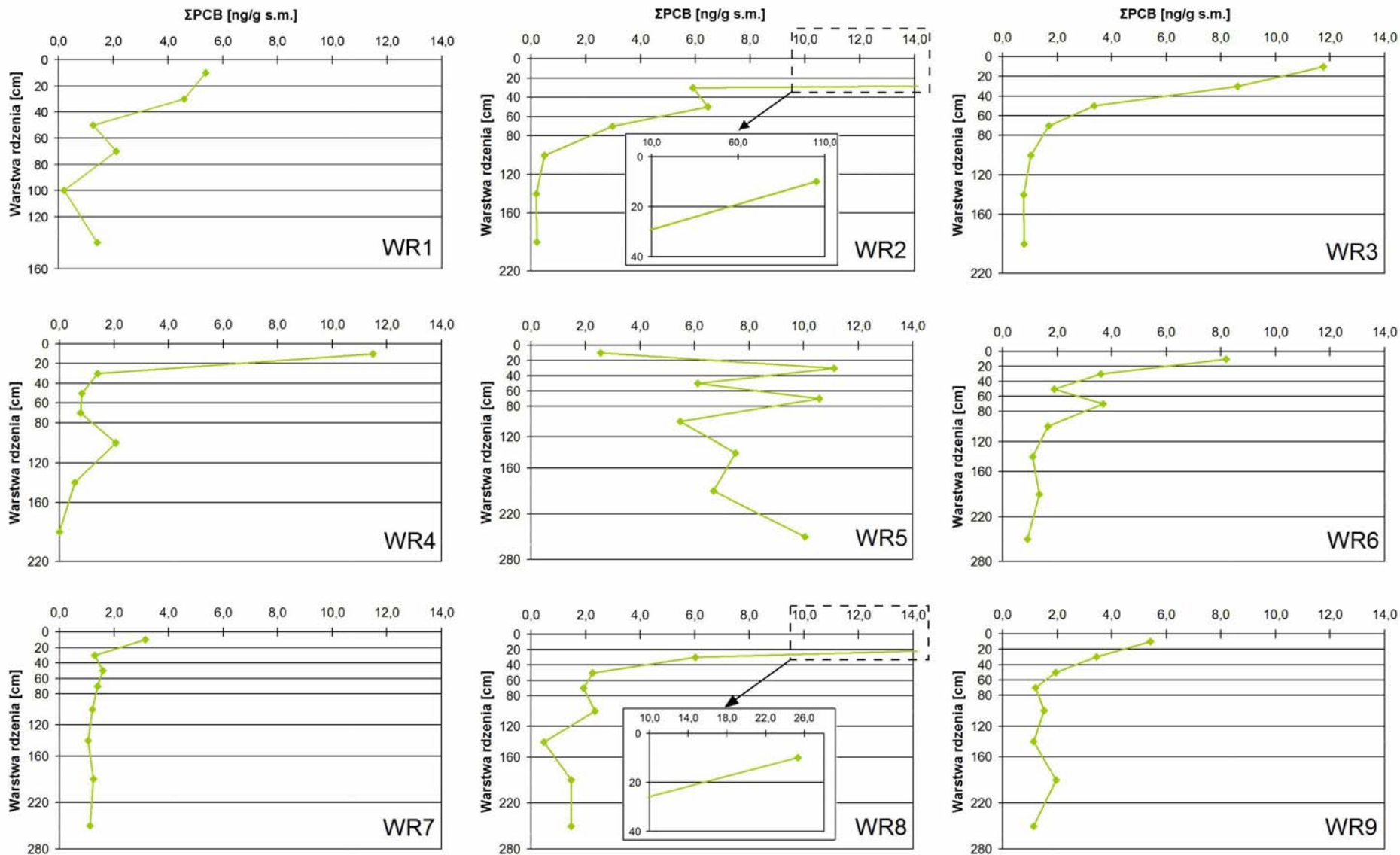
Przeprowadzono (tak jak w przypadku oznaczania zawartości związków z grupy WWA) analizę chromatograficzną ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek osadów powierzchniowych i rdzeni. Uzyskane dane pomiarowe zostały zestawione w tabelach 3-4 w załączniku 1 oraz przedstawione w sposób graficzny na rysunkach 20-21.

Analiza uzyskanych danych pomiarowych wskazuje, iż anality z grupy PCB w próbkach osadów zarówno powierzchniowych, jak i rdzeniowych generalnie występowały na niskich poziomach zawartości. W próbkach osadów powierzchniowych wartości stężeń sumy polichlorowanych bifenyli (Σ PCB) nie przekraczały (z wyjątkiem próbki C7 i W2) 50 ng/g s.m. Natomiast w przypadku próbek C7 i W2 wartości te wynosiły odpowiedni 354 ± 24 i 151 ± 11 ng/g s.m. (rysunek 20).



Rysunek 20. Stężenia sumy polichlorowanych bifenyli (Σ PCB) w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

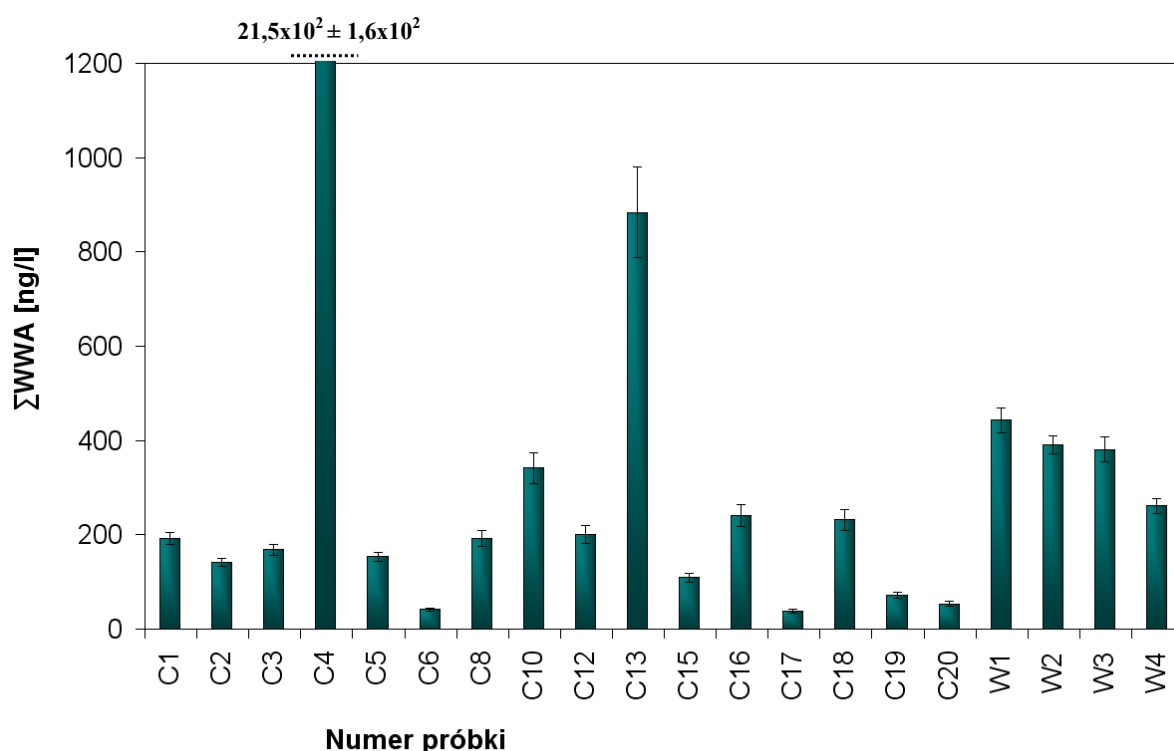
Największe stężenie związków z grupy PCB zostało zaobserwowane w przypadku rdzeni pobranych w punktach WR5 ($2,55 \pm 0,14 - 11,12 \pm 0,591$ ng/g s.m. dla Σ PCB), WR2 ($0,1830 \pm 0,0070 - 105 \pm 7,5$ ng/g s.m. dla Σ PCB) i WR8 ($0,474 \pm 0,029 - 25,3 \pm 1,7$ ng/g s.m. dla Σ PCB). Analizując poszczególne warstwy rdzeni, należy stwierdzić, iż najwyższe zawartości związków z grupy PCB występują w warstwie 0-20 cm (poza rdzeniem WR5), natomiast w kolejnych warstwach zawartości te są zdecydowanie niższe i nie przekraczają 12 ng/g s.m. (rysunek 21).



Rysunek 21. Stężenia sumy polichlorowanych bifenyli (Σ PCB) w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

2.5.1.4.3. Zawartość związków z grupy WWA i PCB w próbkach wody morskiej

Uzyskane, w oparciu o procedurę przedstawioną graficznie na rysunku 10, ekstrakty rozpuszczalnikowe z próbek wody morskiej poddano analizie chromatograficznej na zawartość związków z grupy WWA i PCB. Wyniki pomiarów zawartości związków z grupy WWA w wodzie morskiej pobranej w pobliżu wraku s/s *Stuttgart* zostały zestawione w tabeli 5 w załączniku 1 oraz przedstawione w postaci histogramu na rysunku 22. Ze względu na uszkodzenie pojemników podczas przechowywania próbki C7, C9, C11 i C14 nie mogły zostać poddane badaniom. W próbkach poddanych analizie uzyskane wartości stężeń związków z grupy WWA (Σ WWA) (poza próbką pobraną w punkcie C4) nie przekraczały 1 $\mu\text{g/l}$. Dla próbki C4 wartość ta wyniosła $21,5 \pm 0,16 \mu\text{g/l}$.



Rysunek 22. Stężenie sumy węglowodorów aromatycznych (Σ WWA) w próbkach wody morskiej pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

W badanych próbkach nie wykryto obecności ksenobiotyków z grupy PCB. Oznacza to, iż mogą one występować w tych próbkach na poziomie niższym niż wartości liczbowe granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.

2.5.2. Zawartość metali w próbkach osadów i wody morskiej

Przed przystąpieniem do przeprowadzenia oznaczeń metali w próbkach rzeczywistych przeprowadzono (tak jak w przypadku analiz na zawartość związków z grupy WWA i PCB):

- etap kalibracji,
- wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych w oparciu o uzyskane krzywe kalibracyjne,
- oszacowaniem niepewności pomiarowej.

2.5.2.1. Etap kalibracji

Etap kalibracji polegał na sporządzeniu krzywych wzorcowych dla poszczególnych analitów o stężeniach przedstawionych w tabeli 13. Na podstawie otrzymanych wyników (z których każdy był średnią z trzech równoległych oznaczeń) sporządzono krzywe kalibracyjne.

Na podstawie uzyskanych krzywych kalibracyjnych wyznaczone zostały współczynniki regresji świadczące o liniowości metody w danym zakresie stężeń. Ponadto w oparciu o uzyskane krzywe kalibracyjne wyznaczone zostały podstawowe parametry walidacyjne.

2.5.2.2. Wyznaczenie parametrów walidacyjnych

Podstawowe parametry walidacyjne zostały obliczone w oparciu o te same zależności, które zastosowano przy obliczeniu parametrów walidacyjnych dla układu GC-MS i przedstawione w tabeli 13.

Przedstawione w tabeli 13 wartości liczbowe granicy wykrywalności metody analitycznej (MDL) i granicy oznaczalności metody analitycznej (MQL) dla próbek osadów dennych i wody morskiej zostały wyrażone jako zawartość analitu w całej objętości ekstraktu w stosunku do odważki (osad denne) lub objętości (woda morska) próbki.

2.5.2.3. Oszacowanie niepewności

Względna rozszerzona niepewność (U) jaką są obarczone wyniki oznaczania zawartości metali obliczona została w oparciu o zależność /7/, która uwzględnia niepewność wynikającą z niepowtarzalności wyników i niepewność związaną z etapem kalibracji

Tabela 13. Parametry krzywych kalibracyjnych oraz obliczone parametry walidacyjne metodyki oznaczania metali w przypadku zastosowania technik spektroskopowych na etapie oznaczeń końcowych

| Analit | Kalibracja | | | | Liniość | | | Granica wykrywalności metody analitycznej | | Granica oznaczalności metody analitycznej | | Powtarzalność | | | | | | | | |
|--------------|-------------------|-----------------|--|----------|----------------|----------------|-------------------------|---|---------|---|-------------------|---------------|-------------------|---|--------|--------|----------|----------|-----------|------------|
| | Zakres stężeń | | Współczynniki krzywej kalibracyjnej ($y=ax+b$) | | | | Współczynnik regresji r | | | MDL | | MQL | | Współczynnik zmienności (CV) dla roztworów wzorcowych | | | | | | |
| | [µg/l] | | a | | b | | | | | osad | woda | osad | woda | [%] | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | 0,4-2,0 | | 0,4204 | | 0,0045 | | 0,995 | | | 0,010 | 0,20 | 0,030 | 0,60 | 0,34-5,9 | | | | | | |
| Co | 5-25 | | 0,0131 | | -0,0388 | | 0,998 | | | 0,075 | 1,5 | 0,23 | 4,5 | 0,13-17 | | | | | | |
| Cr | 3-15 | | 0,0280 | | -0,0268 | | 0,999 | | | 0,028 | 0,56 | 0,084 | 1,7 | 0,71-10 | | | | | | |
| Cu | 500-2500 | | 0,0501 | | -0,0005 | | 0,999 | | | 4,0 | 75 | 12 | $2,3 \times 10^2$ | 0,73-4,3 | | | | | | |
| Mo | 5-25 | | 0,0070 | | -0,0174 | | 0,992 | | | 0,16 | 3,2 | 0,48 | 9,6 | 4,4-8,3 | | | | | | |
| Ni | 10-50 | | 0,0064 | | -0,0095 | | 0,990 | | | 0,24 | 4,7 | 0,71 | 14 | 1,0-16 | | | | | | |
| Pb | 10-50 | | 0,0104 | | -0,0115 | | 0,992 | | | 0,16 | 3,2 | 0,48 | 9,6 | 0,97-5,7 | | | | | | |
| V | 10-50 | | 0,0026 | | -0,0118 | | 0,989 | | | 0,093 | 1,9 | 0,28 | 5,6 | 2,4-9,8 | | | | | | |
| Zn | 250-1500 | | 0,1446 | | 0,0089 | | 0,997 | | | 5,0 | $1,0 \times 10^2$ | 15 | $3,0 \times 10^2$ | 0,75-7,0 | | | | | | |
| Hg | I | II | III | I | | II | | III * | | | I | II | III | [ng/g] | [µg/l] | [ng/g] | [µg/l] | I | II | III |
| | [ng] ¹ | | | $y=ax+b$ | | | | $y=a_1x^2+a_2x+b$ | | | | | | | | | | | | |
| | a | b | a | b | a ₁ | a ₂ | b | | | | | | | | | | | | | |
| 2 - 20 | 10 - 100 | 80 - 1000 | 0,0896 | 0,1050 | 2,2498 | 7,8245 | 0,0007 | 1,7385 | 49,6480 | 0,998 | 0,999 | 0,999 | 2,4 | 1,2 | 7,3 | 3,7 | 0,19-5,6 | 0,86-3,2 | 0,13-1,2 | |

¹ ilość rtęci w dozowanej próbce.

* zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia pomiarowego, w zakresie stężeń 100-1000 ng należy stosować krzywą wielomianową.

$$U = k \times \left(\left(\frac{CV}{\sqrt{n}} \right)^2 + (u_k(x_{pr}))^2 \right)^{1/2} \quad /7/$$

gdzie:

k – współczynnik rozszerzenia równy 2 dla poziomu prawdopodobieństwa wynoszącego 95%,

CV – współczynnik zmienności obliczony jako stosunek wartości odchylenia standardowego do wartości średniej współczynników odpowiedzi serii pomiarów roztworów wzorcowych w całym zakresie pomiarowym dla danego związku,

n – liczba pomiarów na podstawie których wyliczony został współczynnik zmienności,

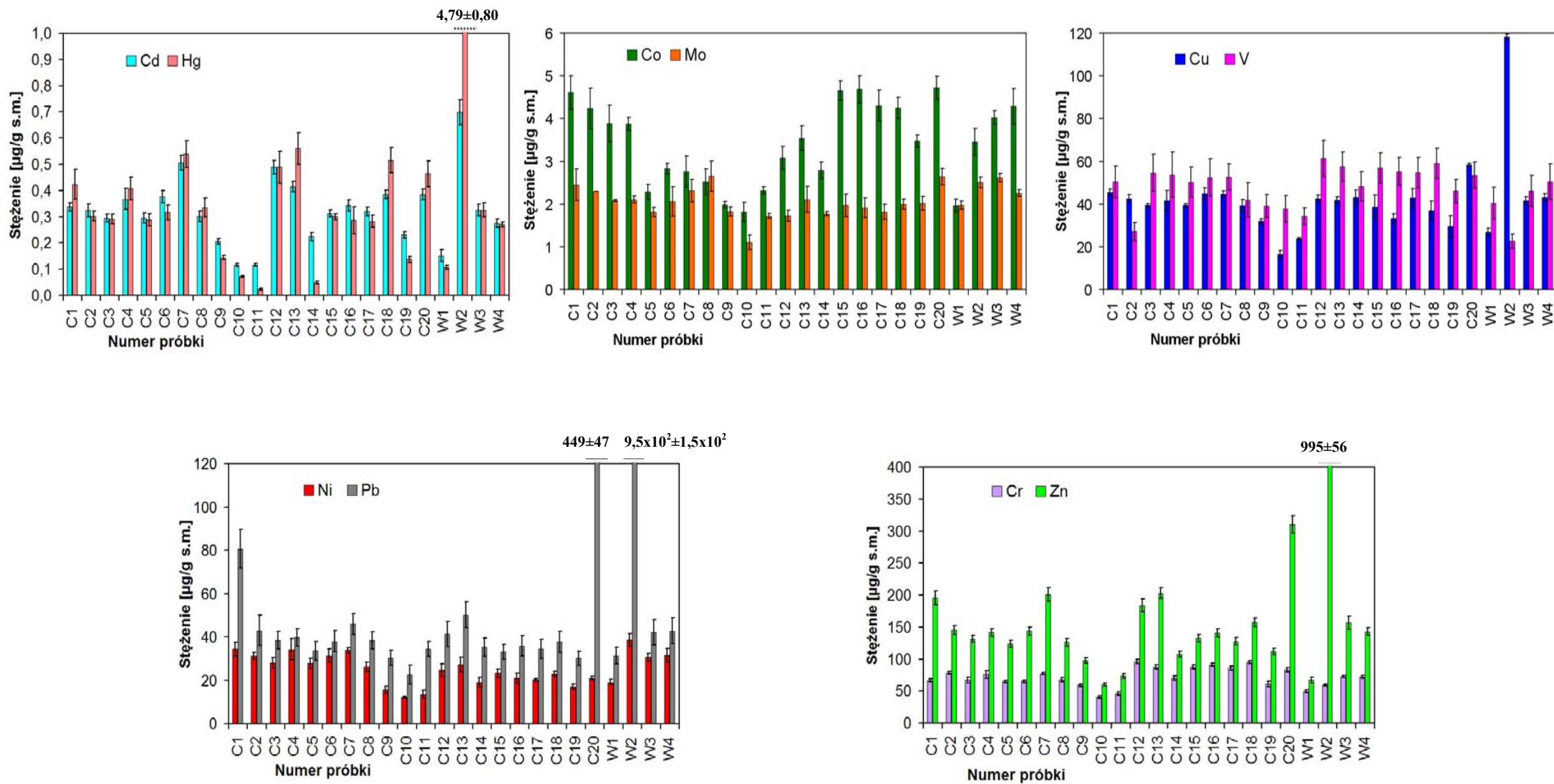
$u_k(x_{pr})$ – względna niepewność związana z etapem kalibracji.

2.5.2.4. Wyniki analiz próbek rzeczywistych

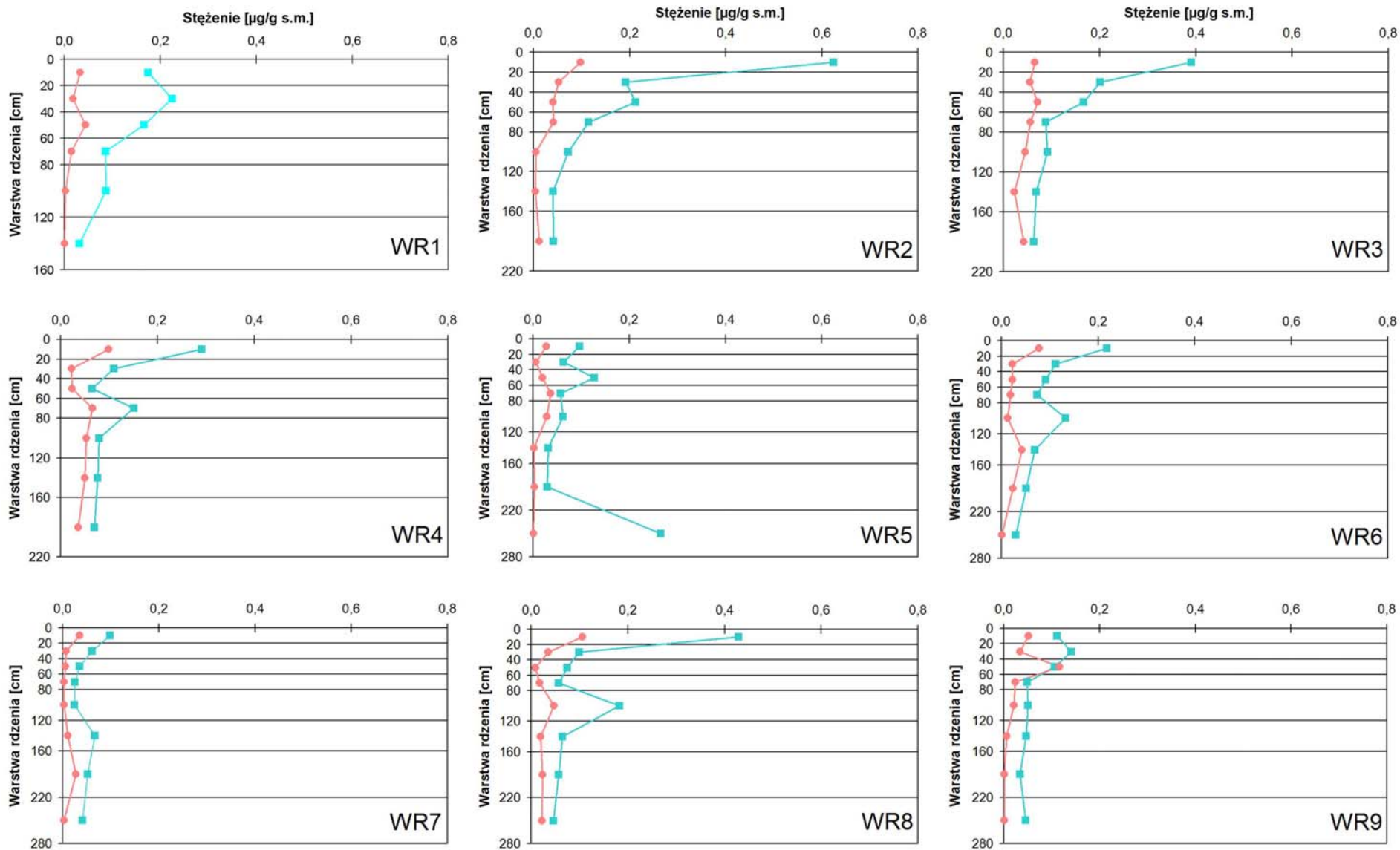
Próbki (lub ich mineralizaty) osadów powierzchniowych, rdzeni i wody morskiej poddano analizie na zawartość metali z zastosowaniem technik spektroskopowych na etapie oznaczeń końcowych. Uzyskane wyniki pomiarów zostały zestawione w tabelach 6-7 w załączniku 1 oraz przedstawione graficznie na rysunkach 23-28.

Analiza uzyskanych danych pomiarowych dla próbek osadów powierzchniowych wskazuje, iż największe stężenia metali, tj. kadmu, miedzi, ołowiu, rtęci i cynku występują w próbce pobranej w punkcie W2, natomiast największe stężenie kobaltu występuje w próbce pobranej w punkcie C20 (rysunek 23). W próbce tej zaobserwowane zostało również wysokie stężenie ołowiu i cynku. Wyniki uzyskane dla chromu zawierały się w granicach 40-100 µg/g s.m., natomiast dla wanadu w granicach 20-70 µg/g s.m. Najmniejsza zawartość metali zaobserwowana została w próbce pobranej w punkcie C10.

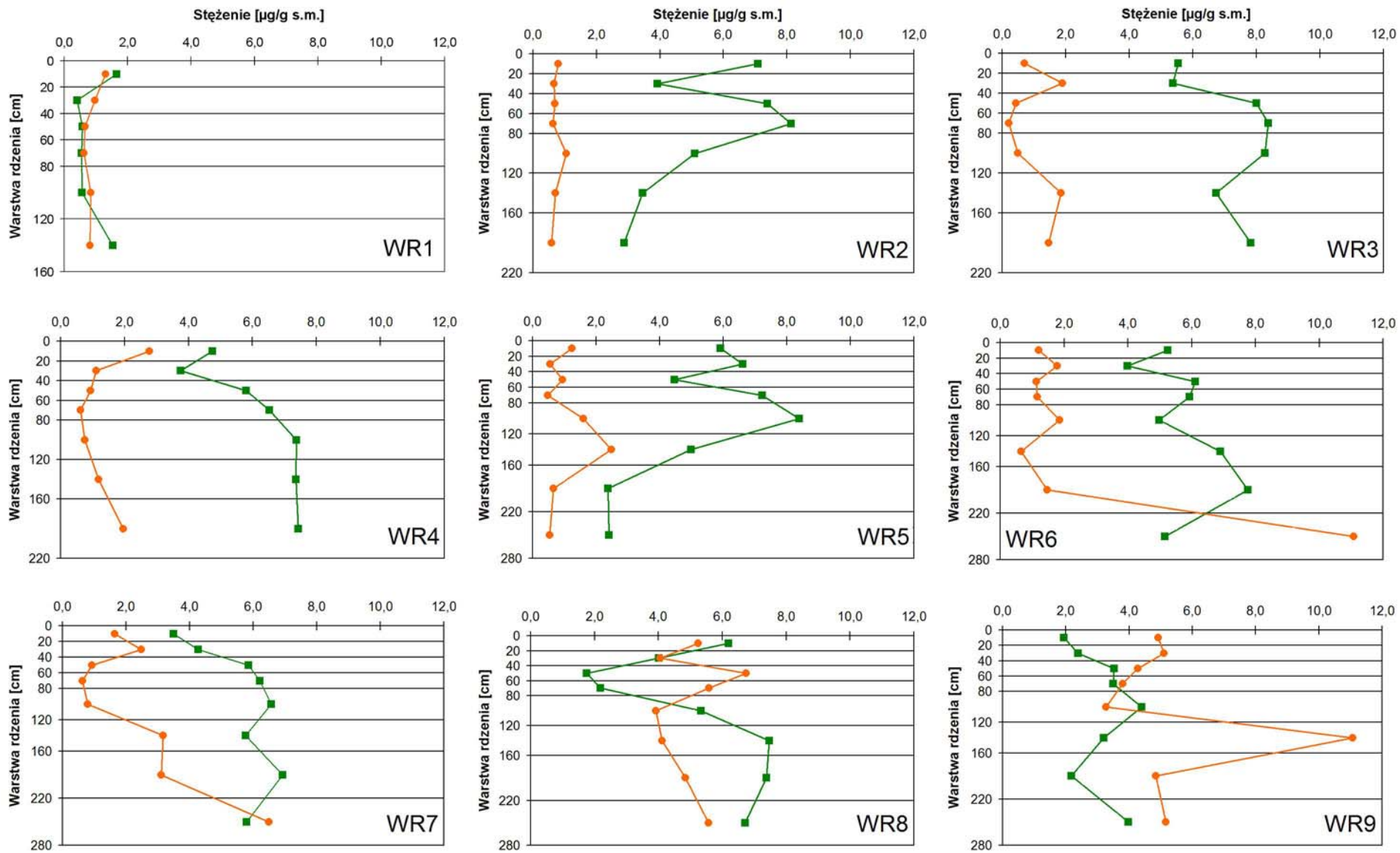
Analiza próbek rdzeni wykazała, iż największe stężenia kadmu, rtęci, miedzi, cynku i ołowiu występuje w warstwie 0-20 cm (poniżej poziomu dna) rdzenia WR2 (rysunek 24, 26-28). Duże stężenia kadmu, cynku, rtęci i ołowiu zostały zaobserwowane również w warstwie 0-20 cm rdzenia WR8.



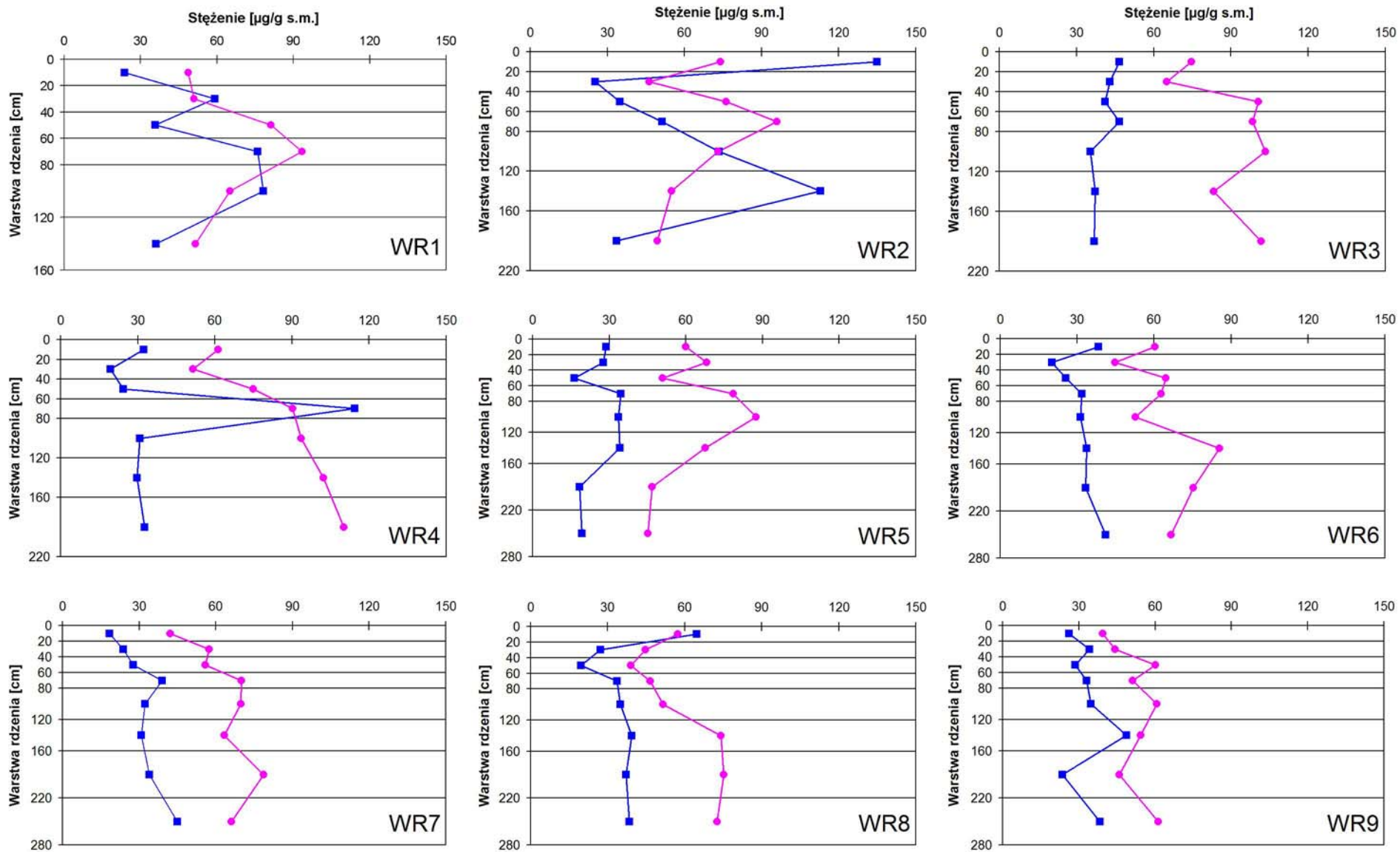
Rysunek 23. Oznaczone zawartości metali w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.



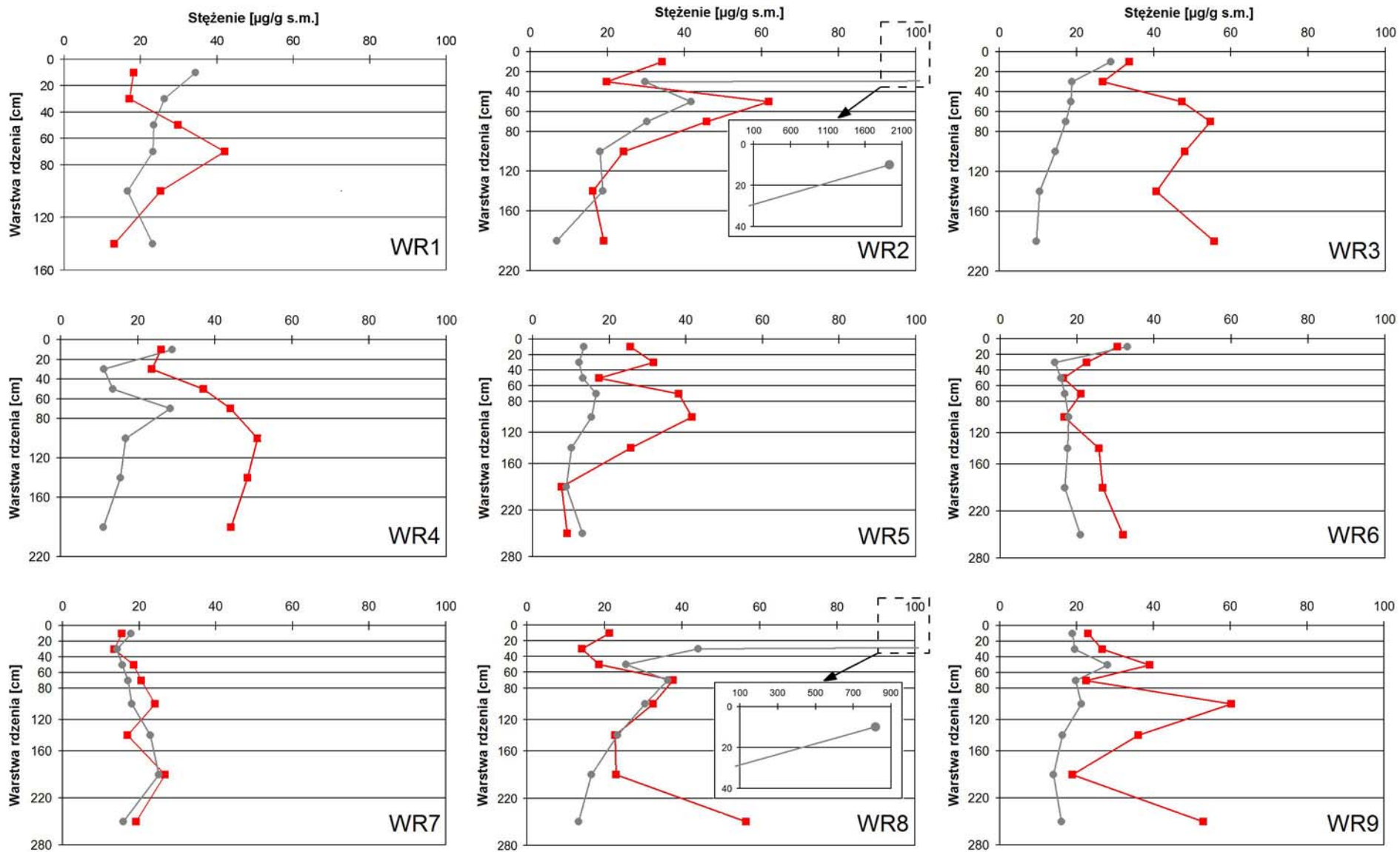
Rysunek 24. Oznaczone stężenia Cd (■) i Hg (●) w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.



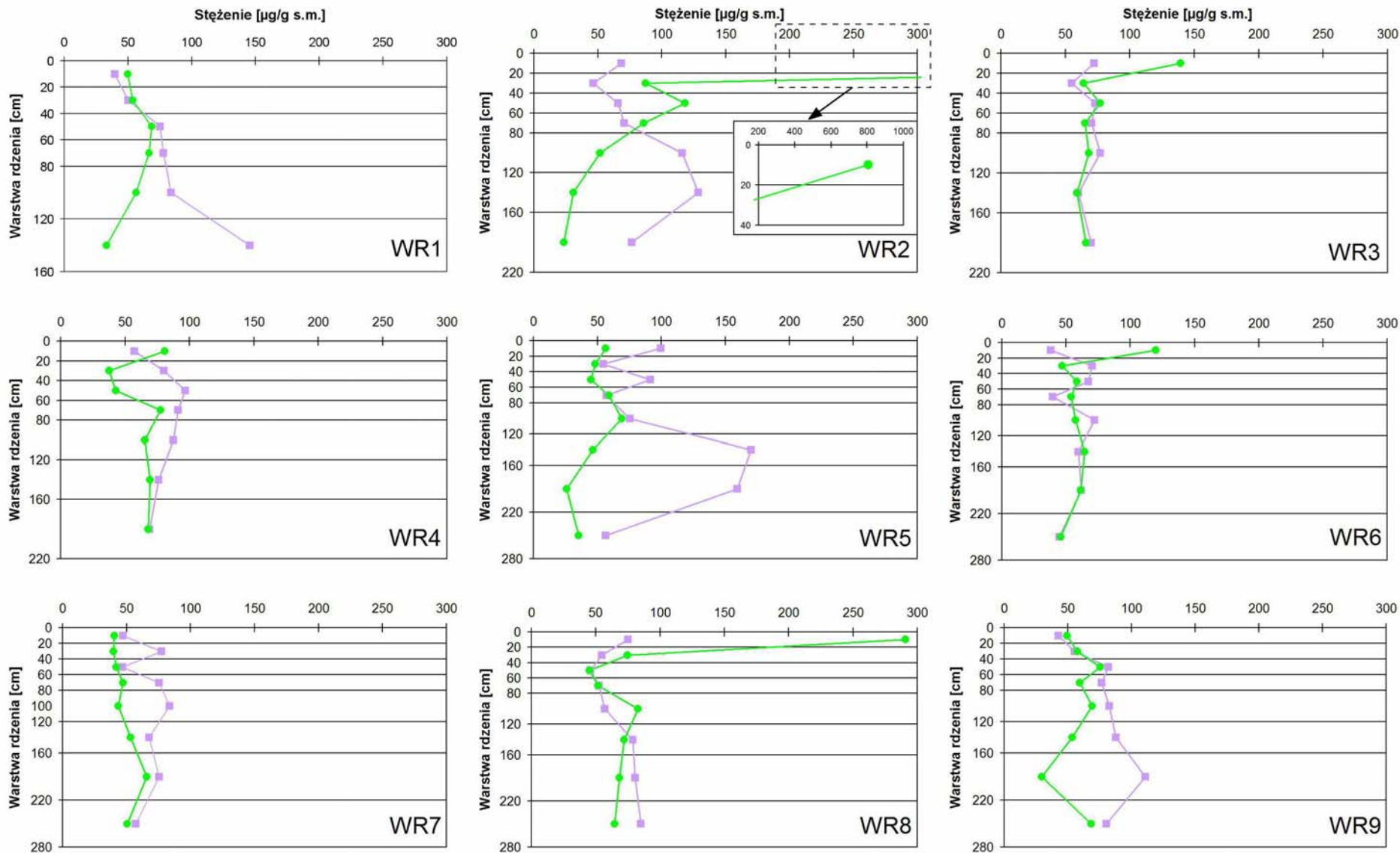
Rysunek 25. Oznaczone stężenia Co (■) i Mo (●) w próbkach rdzenia WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.



Rysunek 26. Oznaczone stężenia Cu (■) i V (●) w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.



Rysunek 27. Oznaczone stężenia Ni (—■—) i Pb (—●—) w próbkach rdzenia WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.



Rysunek 28. Oznaczone stężenia Cr (—■—) i Zn (—●—) w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

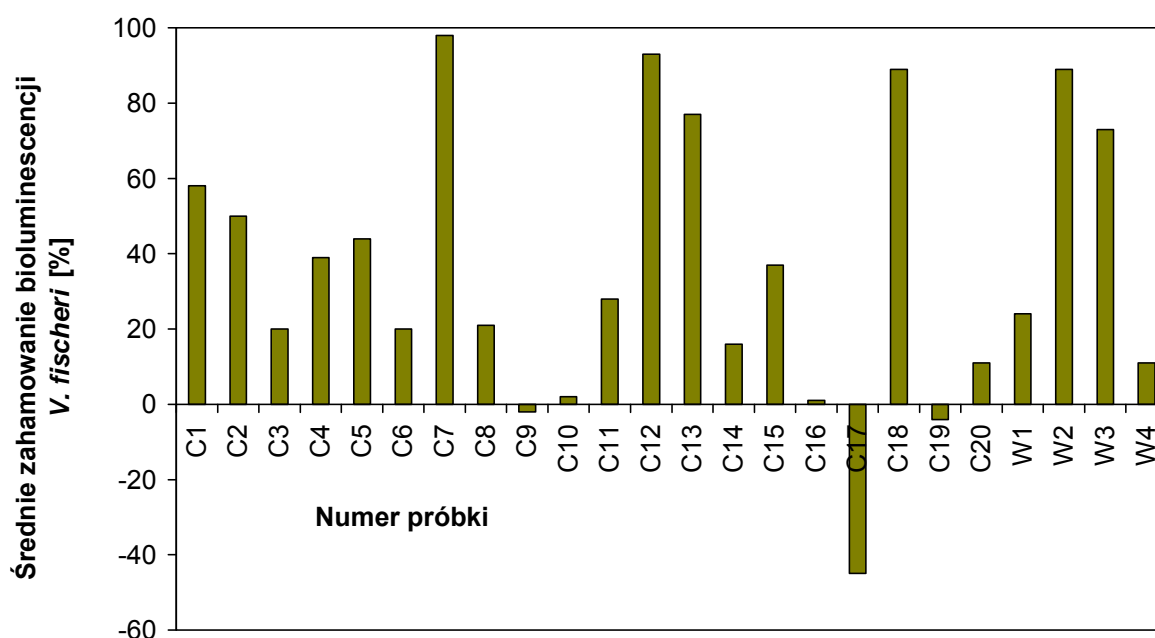
Najwyższa zawartość molibdenu została stwierdzona w warstwie 220-280 rdzenia WR6 i 120-160 rdzenia WR9 (rysunek 25). Natomiast wyniki uzyskane dla wanadu i niklu zawierały się w granicach 30-120 i 10-70 $\mu\text{g/g}$ s.m. (rysunek 26-27). Największe stężenie chromu zostało zaobserwowane w warstwie 120-160 cm rdzenia WR1 (rysunek 28).

W badanych próbkach wody morskiej nie wykryto obecności metali. Oznacza to, iż mogą one występować w tych próbkach na poziomie niższym niż wartości liczbowe granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.

2.5.3. Toksyczność próbek osadów i wody morskiej

Oszacowanie toksyczności próbek osadów (lub ich ekstraktów) i wody morskiej wobec wybranych organizmów wskaźnikowych zostało przeprowadzone w oparciu o procedury przedstawione w rozdziale 2.2.3. Uzyskane wyniki pomiarów zostały zestawione w tabelach 8-9 w załączniku 1 oraz przedstawione graficznie na rysunkach 29-34.

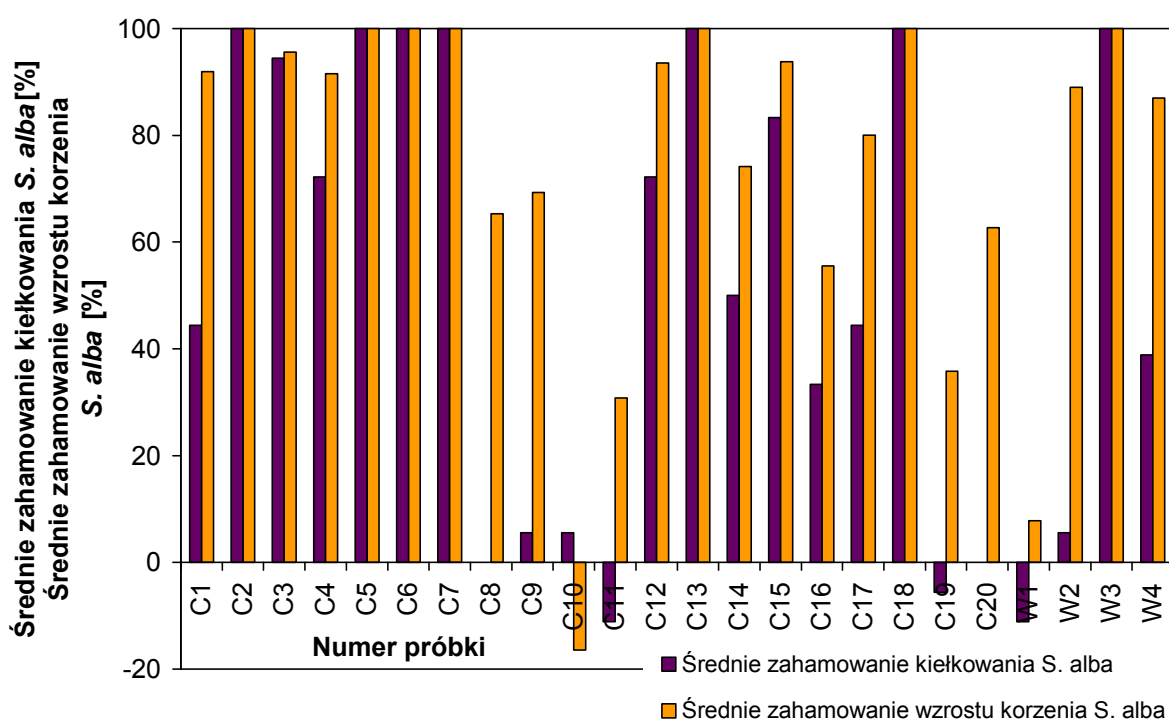
Ocena toksyczności ostrej wobec organizmów wskaźnikowych *Vibrio fischeri* wykazała, iż największym poziomem toksyczności (70-100%) charakteryzują się próbki osadów powierzchniowych (ekstraktów wodnych) pobrane w punktach C7, C13, C18, W2 (rysunek 29).



Rysunek 29. Średnie zahamowanie intensywności bioluminescencji *Vibrio fischeri* w trakcie badań próbek (ekstraktów) osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

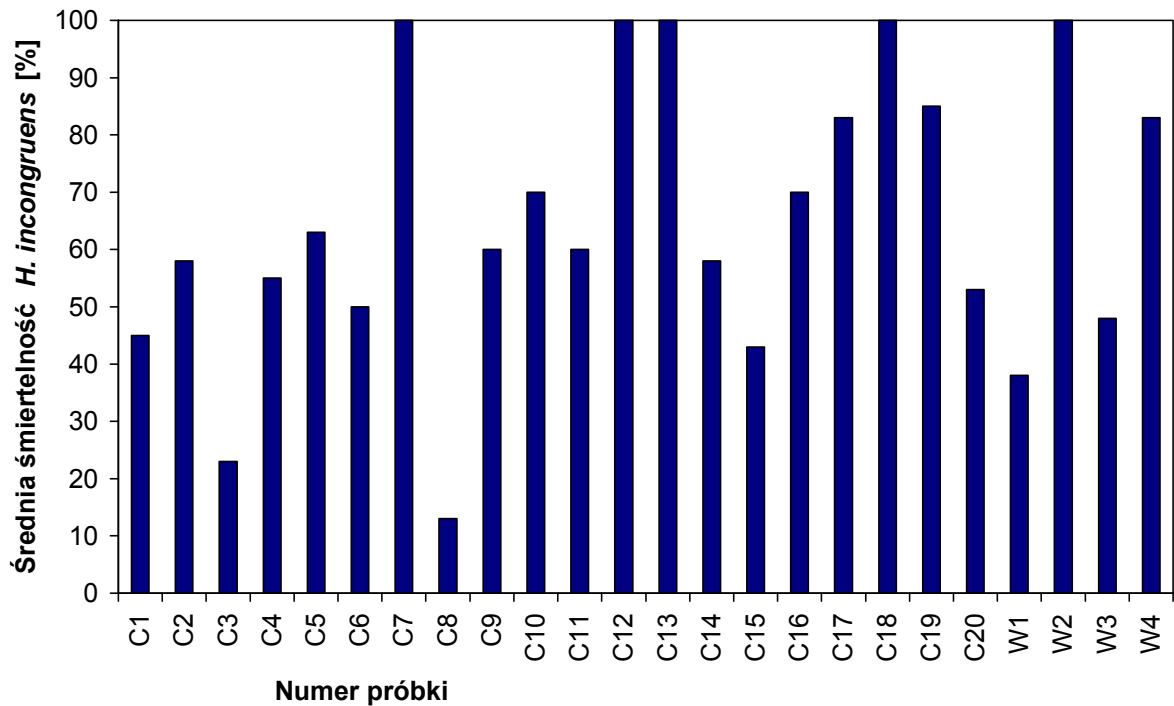
Analiza uzyskanych wyników obu mierzonych parametrów toksyczności wobec organizmu wskaźnikowego *S. alba* może być podstawą do stwierdzenia, iż najwyższym poziomem toksyczności (100%) charakteryzowały się próbki pobrane w punktach C2, C5-C7, C13, C18, W3 (rysunek 30).

Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów toksyczności chronicznej przeprowadzonych z wykorzystaniem testu *Ostracodtoxkit FTM*, można stwierdzić, iż największa śmiertelność organizmów testowych *H. incongruens* (100%) występuje w osadach powierzchniowych pobranych w punktach C7, C12, C13, C18 i W2 (rysunek 31). Tylko w przypadku jednej próbki (C8) poziom toksyczności wyniósł poniżej 20%.



Rysunek 30. Średnie zahamowanie kiełkowania oraz średnie zahamowaniem wzrostu korzenia *Synapis alba* w trakcie kontaktu z próbkami osadów powierzchniowych pobranymi w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

Wyniki pomiarów toksyczności ostrej próbek rdzeni (ekstraktów wodnych) wobec organizmu wskaźnikowego *V. fischeri* wskazują, iż największe efekty toksyczne obserwowane były w przypadku rdzenia WR2-WR4 i WR6, najmniejsze natomiast w przypadku próbek pobranych z rdzenia WR8-WR9 (rysunek 32). Ten sam trend został zaobserwowany w przypadku wskaźnika zahamowania wzrostu korzenia *S. alba* wykorzystywanego w teście toksyczności *Phytotoxkit* (rysunek 33).

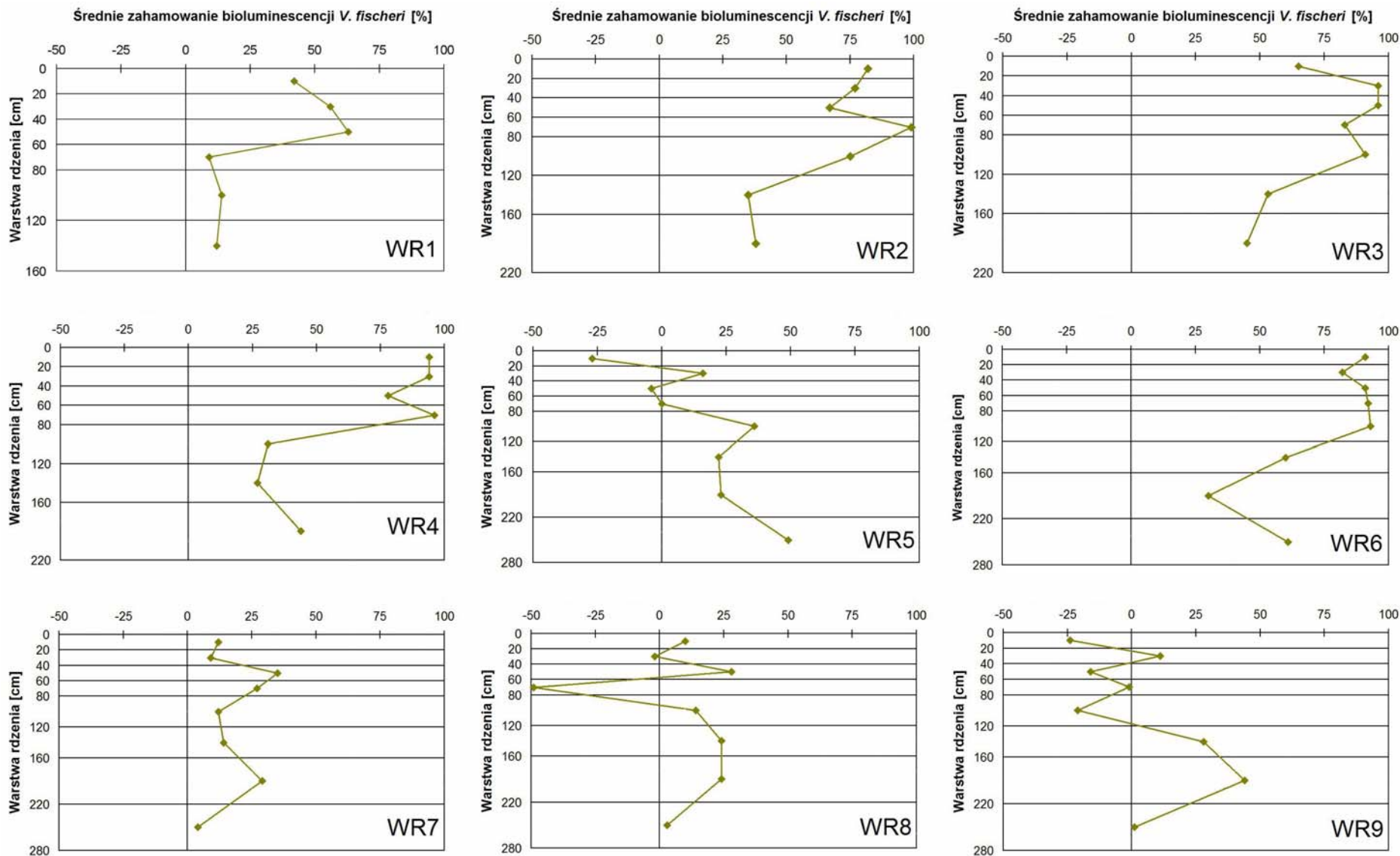


Rysunek 31. Średnia śmiertelność organizmów wskaźnikowych *Heterocypris incongruens* w trakcie kontaktu z próbkami osadów powierzchniowych pobranymi w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

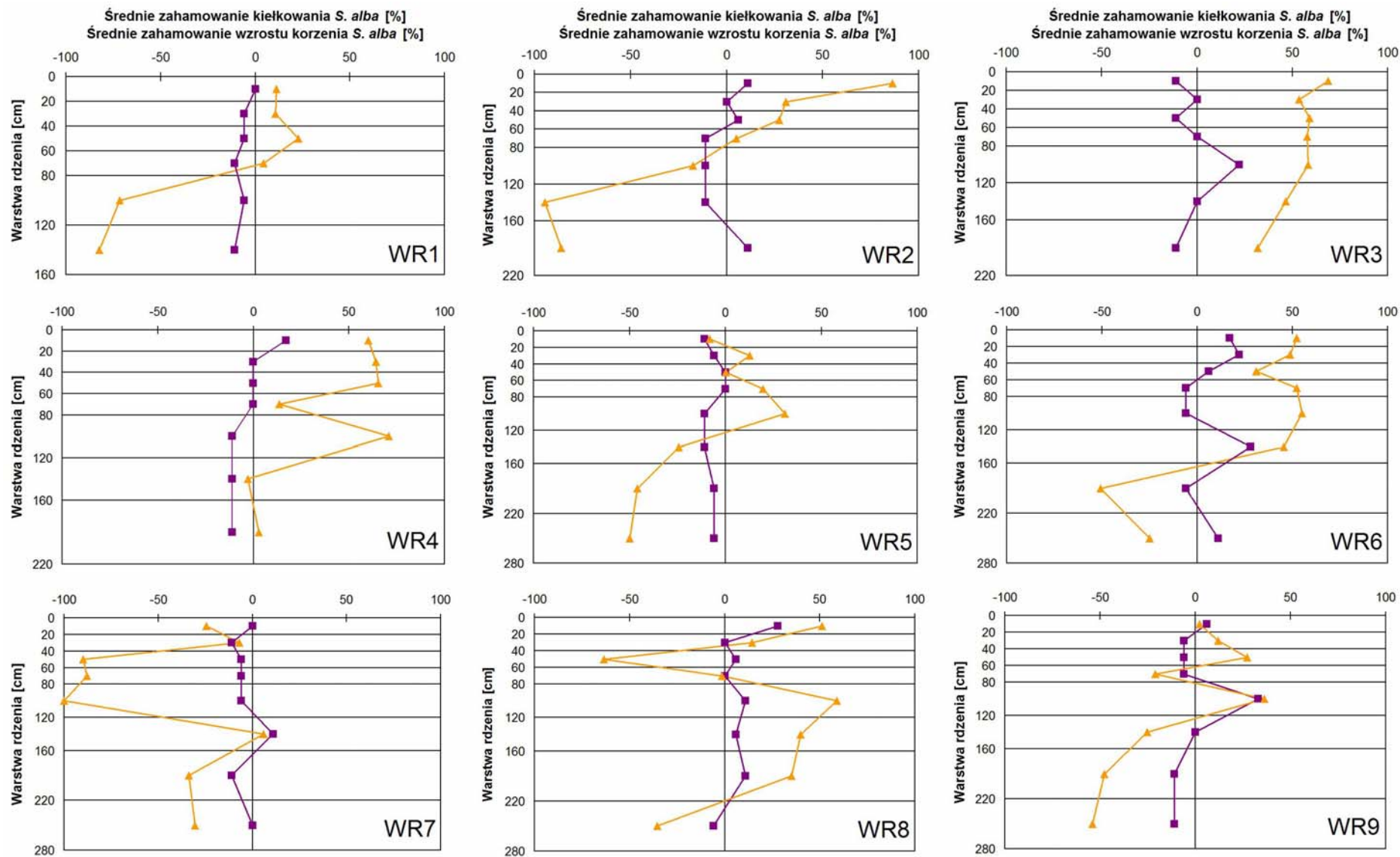
W przypadku próbek pobranych z rdzeni WR3-WR4, WR6 zahamowanie wzrostu korzenia było największe, co wskazuje na wysoki poziom zawartości dostępnych substancji toksycznych w danych próbkach.

Należy również zauważyć, iż dla niektórych próbek osadów powierzchniowych oraz próbek pobranych z rdzeni wskaźniki toksyczności wobec *V. fischeri* oraz *S. alba* mają wartości ujemne (w odniesieniu do próbki kontrolnej). Oznacza to, iż w miejscach z których pobrane zostały próbki znajdują się substancję wpływające korzystnie na rozwój i funkcjonowanie organizmów wskaźnikowych. Wskazuje to jednoznacznie na zjawisko hormezy, czyli korzystnego wpływu niskich dawek substancji, które w przypadku występowania w większych stężeniach działają jak trucizny środowiskowe.

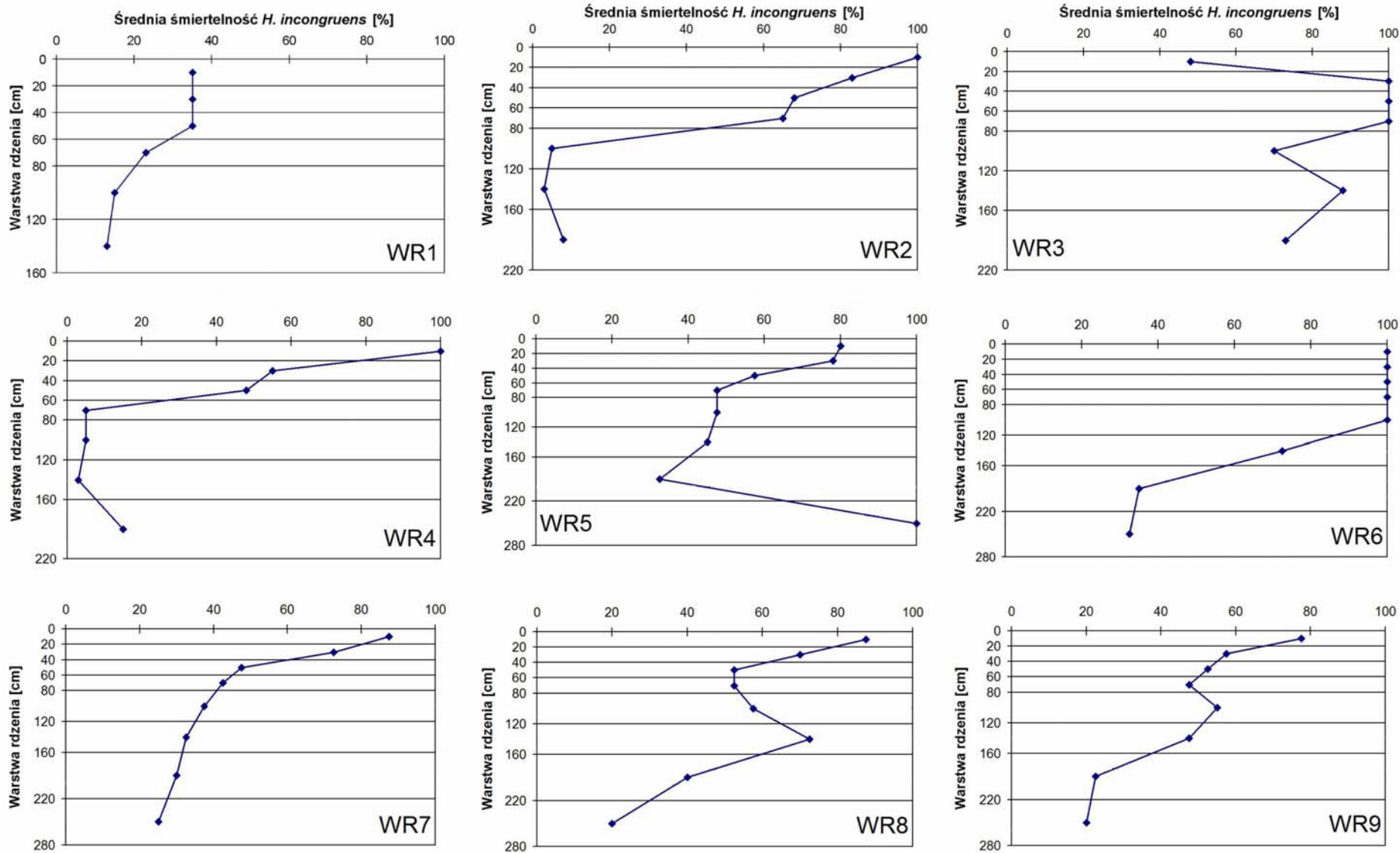
Wyniki pomiarów toksyczności chronicznej próbek rdzeni wobec organizmów wskaźnikowych *H. incongruens* wskazują, iż największe wartości badanych efektów wobec organizmów wskaźnikowych występuje w przypadku rdzeni WR3 i WR6 (rysunek 34). Duża zawartość dostępnych substancji toksycznych występuję w całej objętości tychże rdzeni. Najniższa śmiertelność *H. incongruens* została zaobserwowana w przypadku próbek pobranych z rdzenia WR1.



Rysunek 32. Średnie zahamowanie bioluminescencji organizmów wskaźnikowych *Vibrio fischeri* w trakcie kontaktu z próbkami rdzeni WR1-WR9 pobranymi w pobliżu wraku s/s Stuttgart.



Rysunek 33. Zależność pomiędzy średnim zahamowaniem wzrostu korzenia (—▲—), a średnim zahamowaniem kiełkowania (—■—) organizmów wskaźnikowych *Synapis alba* w trakcie kontaktu z próbkami rdzeni WR1-WR9 pobranymi w pobliżu wraku s/s Stuttgart.



Rysunek 34. Średnia śmiertelność organizmów wskaźnikowych *Heterocypris incongruens* w trakcie kontaktu z próbkami rdzeni WR1-WR9 pobranymi w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

Należy również zwrócić uwagę na anomalię występującą w warstwie 220-238 cm rdzenia WR5, w której śmiertelność organizmów wskaźnikowych wyniosła 100%.

Uzyskane wyniki efektów toksycznych wody morskiej wobec organizmów wskaźnikowych *V. fischeri* i *S. alba* wskazują na występowanie zjawiska hormezy we wszystkich badanych próbkach

2.6. WNIOSKI

2.6.1. Porównanie uzyskanych wyników z wartościami wynikającymi z odpowiednich unormowań prawnych

Oznaczone zawartości związków z grupy WWA, PCB i metali zostały porównane z wartościami dopuszczalnymi przewidzianymi przez polskie normy prawne. Ze względu na to, iż brak jest przepisów prawnych regulujących najwyższe dopuszczalne stężenia zawartości związków z grupy WWA, PCB i metali w osadach dennych, wyniki zostały odniesione do wartości dopuszczalnych stężeń w urobku pochodzącym z pogłębiania akwenów morskich oraz zbiorników wodnych i kanałów zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U. z 2002 r., Nr 55, poz. 498). Najwyższe dopuszczalne stężenia oznaczanych związków zostały przedstawione w tabeli 14.

Tabela 14. Najwyższe dopuszczalne stężenia związków z grupy WWA, PCB i metali w próbkach osadów

| Analit | Wartości dopuszczalne [µg/g s.m.] |
|--|--------------------------------------|
| Benzo(a)antracen | 1,5 |
| Benzo(b)fluoranten | 1,5 |
| Benzo(k)fluoranten | 1,5 |
| Benzo(a)piren | 1,0 |
| Benzo(ghi)perylene | 1,0 |
| Indeno(123-cd)piren | 1,0 |
| Dibenzo(ah)antracen | 1,0 |
| ΣPCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) | 0,3 |
| Cd | 7,5 |
| Cu | 150 |
| Cr | 200 |
| Ni | 75 |
| Pb | 200 |
| Zn | 1000 |
| Hg | 1,0 |

Porównanie uzyskanych wyników zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów powierzchniowych z ich wartościami dopuszczalnymi wskazuje, iż tylko w przypadku próbek pobranych w punktach C6, C10, C11, C14, C16 i C17 żaden

z powyższych parametrów nie został przekroczony. W pozostałych próbkach osadów powierzchniowych wartości dopuszczalne zostały przekroczone (wyniki oznaczone kolorem czerwonym w tabeli 1 załącznika 1) dla wszystkich lub tylko niektórych parametrów przewidzianych w rozporządzeniu ministra środowiska. Analiza wyników uzyskanych w przypadku rdzeni wykazała, iż wartości dopuszczalne zostały przekroczone głównie w przypadku rdzeni WR3, WR4 i WR6 (wyniki oznaczone kolorem czerwonym w tabeli 2 w załączniku 1).

Odnosząc uzyskane wyniki zawartości związków z grupy PCB do wartości dopuszczalnych zawartych w powyższym rozporządzeniu, należy uznać, iż wartości te zostały przekroczone tylko w przypadku próbki pobranej w punkcie C7 ($0,354 \pm 0,024 \mu\text{g/s.m.}$).

Analiza uzyskanych pomiarów zawartości metali w próbkach osadów wykazała, iż w przypadku próbek C20, W2, WR2 0-20 i WR8 0-20 przekroczona została dopuszczalna zawartość ołowiu. Ponadto, dla próbki W2 przekroczona została dopuszczalna zawartość cynku i rtęci (wyniki oznaczone kolorem czerwonym w tabelach 6-7 w załączniku 1).

Dopuszczalna zawartość związków z grupy WWA w morskich wodach wewnętrznych, wodach przejściowych i przybrzeżnych określona została w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. z 2008 r., Nr 162, poz. 1008). Dopuszczalne zawartości związków z grupy WWA dotyczą jedynie benzo[a]pirenu, sumy benzo[b]fluorantenu i benzo[k]fluorantenu oraz sumy benzo[g,h,i]peryleny i indeno[1,2,3-cd]pirenu i przedstawione zostały w tabeli 15.

Tabela 15. Wartości graniczne stężeń benzo[a]pirenu, sumy benzo[b]fluorantenu i benzo[k]fluorantenu oraz sumy benzo[g,h,i]peryleny i indeno[1,2,3-cd]pirenu w morskich wodach wewnętrznych, wodach przejściowych i przybrzeżnych

| Związek | Wartości graniczne chemicznych wskaźników jakości wody ($\mu\text{g/l}$) | Uwagi |
|---------------------|--|----------------------|
| Benzo[a]piren | 0,1 | max ¹ |
| Benzo[b]fluoranten | $\Sigma=0,03$ | średnie ² |
| Benzo[k]fluoranten | | |
| Benzo[g,h,i]perylen | $\Sigma=0,002$ | średnie ² |
| Indeno[123-cd]piren | | |

max¹ - maksymalna wartość stężeń.

średnie² - średnia arytmetyczna stężeń z prób wody w roku kalendarzowym.

Uzyskane wyniki wskazują, iż wartości graniczne chemicznych wskaźników jakości wody zostały przekroczone dla próbek pobranych w punktach C10, C12, C13, C16 i C18. Jedynie dla benzo[a]pirenu uzyskane wartości nie przekraczały dopuszczalnych stężeń.

W badanych próbkach wody nie stwierdzono obecności związków z grupy PCB oraz metali (których dopuszczalne wartości stężeń są regulowane powyższym rozporządzeniem).

2.6.2. Źródła związków z grupy WWA i PCB obecnych w próbkach osadów

Związki z grupy WWA pochodzenia antropogenicznego występujące w środowisku dostają się do środowiska w wyniku 2 podstawowych procesów:

- petrogenicznego (rozlewy ropy naftowej i produktów jej rafinacji),
- pirolitycznego (niecałkowite spalanie w wysokich temperaturach i piroliza materii organicznej) [107].

W literaturze można znaleźć informację o różnych sposobach identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w oparciu o:

- porównanie ilorazu stężeń związków charakteryzujących się małymi i dużymi masami cząsteczkowymi,
- porównanie oznaczonych stężeń wybranych związków z grupy WWA.

W tabeli 16 przedstawiono informację o wybranych wskaźnikach identyfikacji pochodzenia związków z grupy WWA.

Tabela 16. Informacje o sposobach tworzenia i wykrywania wskaźników identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA

| Wskaźnik | Źródło pochodzenia | | Literatura |
|-------------------------------|--------------------|---------------|------------|
| | pirolityczne | petrogeniczne | |
| LMW/HMW | <1 | >1 | [108] |
| Fenantren/antracen | <10 | >15 | [109, 110] |
| Chryzen/Benzo(a)antracen | <1 | >1 | |
| Fluoranten/piren | >1 | <1 | |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | >0,5 | <0,5 | |

gdzie: LMW - niskocząsteczkowe (2, 3-pierścieniowe) WWA
 HMW - wysokocząsteczkowe (4, 6-pierścieniowe) WWA

W wyniku procesów niecałkowitego spalania materiału organicznego tworzą się głównie nie podstawione węglowodory zawierające przeważnie 4-6 pierścieni aromatycznych. Z kolei w trakcie tworzenia się ropy naftowej powstają przede wszystkim związki o małej masie cząsteczkowej (głównie 2, 3-pierścieniowe), z dużym udziałem pochodnych alkilowych i śladową zawartością 5, 6-pierścieniowych związków z grupy WWA [107]. W związku z powyższym porównanie ilorazu stężeń związków o małych (LMW) i dużych masach cząsteczkowych (HMW) jest częstym sposobem określenia ich pochodzenia [111].

Identyfikacja źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w oparciu o porównanie oznaczonych stężeń wybranych analitów z tej grupy opiera się na wykorzystaniu różnic w ich stabilności termodynamicznej i polega na porównaniu związków mających taką samą masę cząsteczkową, ale różniących się stabilnością termodynamiczną [107]. Fenantren jest bardziej trwały termodynamicznie niż antracen i dlatego wysokie wartości (>15) stosunków stężeń obu izomerów dowodzą ich petrogenicznego pochodzenia. Podobnie fluoranten jest mniej stabilny termodynamicznie niż piren, a benzo(a)antracen jest mniej stabilny niż chryzen. W związku z tym wysokie wartości wskaźnika fluorantenu do pirenu (>1) oraz niskie chryzenu do bezno(a)antracenu (<1) dowodzą ich pirolitycznego pochodzenia.

Powyższe wskaźniki zostały zastosowane w celu identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych w miejscu zatopienia wraku statku s/s *Stuttgart*. Wartości liczbowe odpowiednich wskaźników obliczone na podstawie oznaczonych stężeń związków z grupy WWA zostały przedstawione w tabelach 17-18.

Analizując uzyskane wyniki, należy stwierdzić, iż związki z grupy WWA obecne w osadach powierzchniowych powstały głównie z procesów spalania, podczas gdy w przypadku próbek pobranych z rdzeni dominuje model mieszany. Warstwa powierzchniowa osadów składa się w głównej części z osadów sedymentacyjnych. Szybkość procesu sedymentacji, jak już wcześniej wspomniano, w Zatoce Gdańskiej szacowana jest na poziomie około 0,25-1 mm/rok. Oznacza to, że po upływie prawie 70 lat od momentu zatopienia statku, w wyniku procesu sedymentacji utworzyła się warstwa osadu o grubości 7 cm. W omawianym rejonie dominują wiatry z kierunku zachodni i północo-zachodni (lato i wiosna), oraz południowy i południowo zachodni (jesień i zima) [112], Wiatry te przenoszą zanieczyszczenia z aglomeracji miejskiej Gdyni w rejon Zatoki Gdańskiej. Silnie zurbanizowany obszar miasta Gdynia oraz regionu Kaszub z dominującymi paleniskami domowymi przyczynił się do znaczącego wzbogacenia osadów powierzchniowych w związki z grupy WWA. Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczenia osadów powierzchniowych związkami z grupy WWA w rejonie badanego wraku jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania [111].

Tabela 17. Wartości liczbowe wskaźników wykorzystywanych do identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*

| Wskaźnik | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 | C11 | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | C17 | C18 | C19 | C20 | W1 | W2 | W3 | W4 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| LMW [%] | 31,2 | 23,7 | 32,2 | 21,1 | 48,0 | 51,5 | 54,7 | 18,1 | 7,7 | 29,3 | 18,9 | 50,5 | 15,2 | 31,7 | 14,0 | 8,2 | 9,9 | 56,7 | 5,1 | 25,0 | 11,8 | 54,9 | 40,9 | 24,0 |
| HMW [%] | 68,8 | 76,3 | 67,8 | 78,9 | 52,0 | 48,5 | 45,3 | 81,9 | 92,3 | 70,7 | 81,1 | 49,5 | 84,8 | 68,3 | 86,0 | 91,8 | 90,1 | 43,3 | 94,9 | 75,0 | 88,2 | 45,1 | 59,1 | 76,0 |
| LMW/HMW | 0,45 | 0,31 | 0,48 | 0,27 | 0,92 | 1,06 | 1,21 | 0,22 | 0,08 | 0,42 | 0,23 | 1,02 | 0,18 | 0,46 | 0,16 | 0,09 | 0,11 | 1,31 | 0,05 | 0,33 | 0,13 | 1,22 | 0,69 | 0,32 |
| Fenantren/antracen | 3,41 | 3,70 | 3,69 | 4,02 | 1,12 | 2,47 | 4,00 | 1,10 | 0,25 | 1,61 | 0,52 | 5,42 | 2,06 | 4,34 | 1,14 | 1,85 | 1,09 | 3,84 | 2,42 | 1,05 | 0,23 | 1,14 | 2,06 | 2,88 |
| Chryzen/benzo(a)antracen | 0,68 | 0,68 | 0,65 | 0,59 | 0,69 | 0,83 | 0,78 | 0,74 | 0,64 | 0,76 | 0,91 | 0,53 | 0,54 | 0,67 | 0,61 | 0,67 | 0,68 | 1,00 | 0,58 | 0,73 | 0,70 | 0,66 | 0,72 | 0,72 |
| Fluoranten/piren | 1,45 | 1,33 | 1,39 | 1,33 | 1,04 | 1,30 | 1,39 | 1,34 | 1,46 | 1,63 | 1,74 | 1,28 | 1,25 | 1,57 | 1,60 | 1,55 | 1,49 | 1,38 | 1,56 | 1,62 | 1,36 | 0,98 | 1,43 | 1,34 |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | 0,59 | 0,57 | 0,58 | 0,57 | 0,51 | 0,57 | 0,58 | 0,57 | 0,59 | 0,62 | 0,64 | 0,56 | 0,56 | 0,61 | 0,62 | 0,61 | 0,60 | 0,58 | 0,61 | 0,62 | 0,58 | 0,49 | 0,59 | 0,57 |

gdzie: LMW – niskocząsteczkowe (2, 3-pięścienne) WWA; HMW – wysokocząsteczkowe (4, 6-pięścienne) WWA

Tabela 18. Wartości liczbowe wskaźników wykorzystywanych do identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*

| Wskaźnik | | Warstwa rdzenia [cm] | | | | | | | |
|-------------------------------|------|----------------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|
| | | 0-20 | 20-40 | 40-60 | 60-80 | 80-120 | 120-160 | 160-220 | 220-290 |
| LMW [%] | WR1 | 77,7 | 78,6 | 82,4 | 98,9 | 98,1 | 100 | | |
| HMW [%] | | 22,3 | 21,4 | 17,6 | 1,1 | 1,9 | – | | |
| LMW/HMW | | 3,49 | 3,67 | 4,69 | 87,91 | 50,33 | – | | |
| Fenantren/antracen | | 4,85 | 4,46 | 6,41 | 9,36 | 4,95 | – | | |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,53 | 1,11 | 1,77 | – | – | – | | |
| Fluoranten/piren | | 3,92 | 1,40 | 1,25 | 1,35 | 1,44 | – | | |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,80 | 0,58 | 0,56 | 0,58 | 0,59 | – | | |
| LMW [%] | WR2 | 48,7 | 81,9 | 54,4 | 50,6 | 74,4 | 72,2 | 99,5 | |
| HMW [%] | | 51,3 | 18,1 | 45,6 | 49,4 | 25,6 | 27,8 | 0,5 | |
| LMW/HMW | | 0,95 | 4,52 | 1,19 | 1,02 | 2,90 | 2,60 | 194,57 | |
| Fenantren/antracen | | 1,04 | 17,76 | 4,42 | 2,29 | 12,33 | 0,37 | 2,69 | |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,71 | 0,50 | 0,49 | 0,91 | 0,62 | 0,36 | – | |
| Fluoranten/piren | | 1,02 | 5,03 | 3,91 | 1,08 | 4,24 | 1,10 | – | |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | 0,51 | 0,83 | 0,80 | 0,52 | 0,81 | 0,52 | – | | |
| LMW [%] | WR3 | 41,4 | 62,3 | 65,9 | 75,5 | 67,9 | 66,3 | 68,3 | |
| HMW [%] | | 58,6 | 37,7 | 34,1 | 24,5 | 32,1 | 33,7 | 31,7 | |
| LMW/HMW | | 0,71 | 1,65 | 1,94 | 3,08 | 2,11 | 1,97 | 2,15 | |
| Fenantren/antracen | | 7,37 | 22,36 | 25,95 | 18,77 | 2,23 | 16,14 | 13,62 | |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,46 | 0,30 | 0,36 | 0,40 | 0,63 | 0,48 | 0,51 | |
| Fluoranten/piren | | 4,35 | 3,95 | 4,71 | 4,28 | 0,99 | 4,32 | 2,22 | |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | 0,81 | 0,80 | 0,83 | 0,81 | 0,50 | 0,81 | 0,69 | | |
| LMW [%] | WR4 | 71,7 | 88,1 | 65,6 | 63,7 | 56,4 | 85,0 | 66,8 | |
| HMW [%] | | 28,3 | 11,9 | 34,4 | 36,3 | 43,6 | 15,0 | 33,2 | |
| LMW/HMW | | 2,53 | 7,43 | 1,90 | 1,76 | 1,29 | 5,66 | 2,01 | |

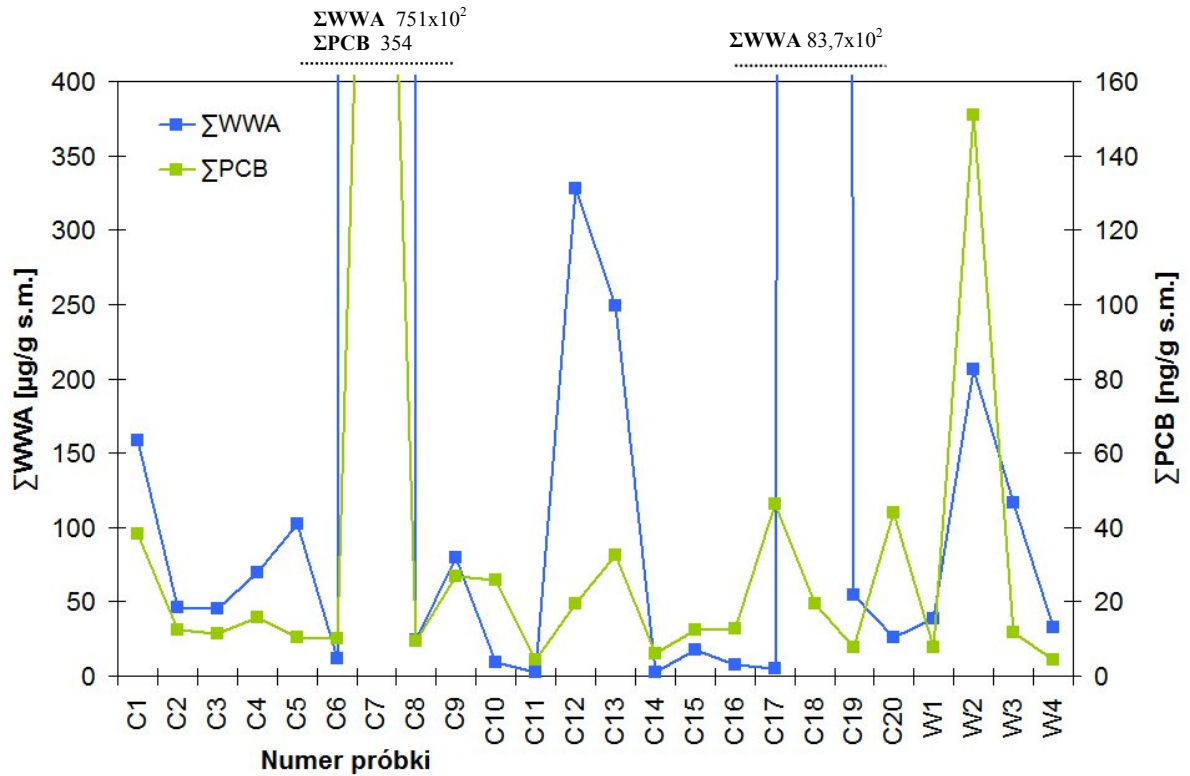
Tabela 18. c.d.

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fenantren/antracen | | 8,03 | 23,11 | 20,96 | 7,83 | 8,69 | 4,31 | 8,78 | |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,46 | 0,45 | 0,46 | 0,46 | 0,48 | 0,74 | 0,51 | |
| Fluoranten/piren | | 4,47 | 4,26 | 4,19 | 4,22 | 4,08 | 1,12 | 4,10 | |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,82 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,80 | 0,53 | 0,80 | |
| LMW [%] | WR5 | 28,8 | 77,9 | 42,2 | 73,7 | 93,5 | 100,0 | 70,6 | 98,7 |
| HMW [%] | | 71,2 | 22,1 | 57,8 | 26,3 | 6,5 | – | 29,4 | 1,3 |
| LMW/HMW | | 0,41 | 3,53 | 0,73 | 2,80 | 14,41 | – | 2,41 | 76,79 |
| Fenantren/antracen | | 0,16 | 1,54 | – | – | – | – | – | – |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,99 | 1,10 | 2,00 | – | – | – | 1,15 | – |
| Fluoranten/piren | | 1,09 | 0,88 | 0,96 | – | – | – | 0,91 | 0,90 |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,52 | 0,47 | 0,49 | – | – | – | 0,48 | 0,47 |
| LMW [%] | WR6 | 52,1 | 46,7 | 55,0 | 52,6 | 55,1 | 48,2 | 45,5 | 58,5 |
| HMW [%] | | 47,9 | 53,3 | 45,0 | 47,4 | 44,9 | 51,8 | 54,5 | 41,5 |
| LMW/HMW | | 1,09 | 0,88 | 1,22 | 1,11 | 1,23 | 0,93 | 0,84 | 1,41 |
| Fenantren/antracen | | 3,25 | 5,15 | 3,38 | 4,64 | 5,33 | 6,34 | 11,70 | 9,75 |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,74 | 0,63 | 0,82 | 0,62 | 0,61 | 0,69 | 0,84 | 0,82 |
| Fluoranten/piren | | 1,31 | 1,25 | 1,52 | 1,29 | 1,26 | 1,65 | 1,76 | 1,76 |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,57 | 0,56 | 0,60 | 0,56 | 0,56 | 0,62 | 0,64 | 0,64 |
| LMW [%] | WR7 | 15,2 | 23,8 | 82,0 | 96,6 | 79,4 | 68,7 | 85,3 | 100,0 |
| HMW [%] | | 84,8 | 76,2 | 18,0 | 3,4 | 20,6 | 31,3 | 14,7 | – |
| LMW/HMW | | 0,18 | 0,31 | 4,57 | 28,46 | 3,87 | 2,19 | 5,79 | – |
| Fenantren/antracen | | 1,91 | 0,60 | – | – | 5,05 | – | – | – |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 1,06 | 0,97 | – | – | 1,64 | – | – | – |
| Fluoranten/piren | | 1,62 | 1,63 | 1,35 | 1,38 | 1,53 | 1,38 | 1,50 | – |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,62 | 0,62 | 0,57 | 0,58 | 0,61 | 0,58 | 0,60 | – |
| LMW [%] | WR8 | 15,6 | 39,0 | 43,7 | 61,1 | 42,4 | 90,0 | 85,9 | 76,8 |
| HMW [%] | | 84,4 | 61,0 | 56,3 | 38,9 | 57,6 | 10,0 | 14,1 | 23,2 |
| LMW/HMW | | 0,19 | 0,64 | 0,78 | 1,57 | 0,74 | 8,95 | 6,11 | 3,31 |
| Fenantren/antracen | | 2,32 | 1,09 | 2,07 | 5,94 | 2,40 | – | 6,39 | 10,32 |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 1,34 | 1,68 | 1,87 | 2,15 | 2,40 | – | 3,11 | 2,13 |
| Fluoranten/piren | | 1,45 | 1,49 | 1,37 | 1,50 | 1,41 | 1,62 | 1,64 | 1,72 |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,59 | 0,60 | 0,58 | 0,60 | 0,58 | 0,62 | 0,62 | 0,63 |
| LMW [%] | WR9 | 7,6 | 21,5 | 53,1 | 61,6 | 77,3 | 100,0 | 68,4 | 68,5 |
| HMW [%] | | 92,4 | 78,5 | 46,9 | 38,4 | 22,7 | – | 31,6 | 31,5 |
| LMW/HMW | | 0,08 | 0,27 | 1,13 | 1,60 | 3,41 | – | 2,16 | 2,17 |
| Fenantren/antracen | | 1,96 | 1,76 | – | – | – | – | – | – |
| Chryzen/benzo(a)antracen | | 0,78 | 0,82 | 1,08 | 1,41 | – | – | 1,09 | 0,97 |
| Fluoranten/piren | | 1,61 | 1,52 | 1,50 | 1,54 | 1,48 | – | 1,30 | 1,58 |
| Fluoranten/(fluoranten+piren) | | 0,62 | 0,60 | 0,60 | 0,61 | 0,60 | – | 0,57 | 0,61 |

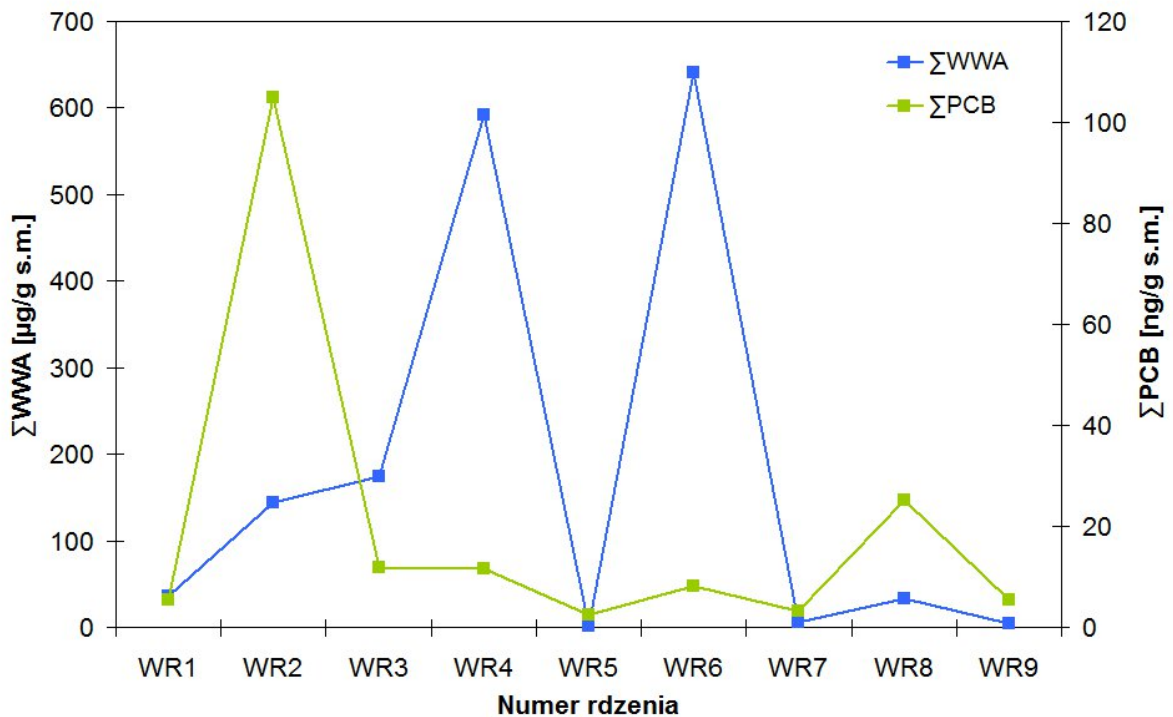
gdzie: LMW – niskocząsteczkowe (2, 3-pierścieniowe) WWA; HMW – wysokocząsteczkowe (4, 6-pierścieniowe) WWA

Również w warstwie powierzchniowej (0-20 cm) rdzeni zaobserwowana została przewaga związków z grupy WWA pochodzenia pirolitycznego, podczas gdy, w miarę zwiększania się głębokości z której pobrane zostały próbki zwiększa się zawartość związków z grupy WWA pochodzenia petrogenicznego. Jako potwierdzenie dla tej opinii można traktować również zaobserwowaną zależność pomiędzy zawartością związków z grupy WWA i PCB. Uzyskane wyniki pomiarów stanowią potwierdzenia dla informacji literaturowych, zgodnie z którymi wrak statku s/s *Stuttgart* nie powinien być źródłem zanieczyszczenia osadów Zatoki Gdańskiej przez związki z grupy PCB. Ponadto, oznaczone zawartość związków z grupy PCB (poza próbką W2, C7 i WR2 0-20) są porównywalne z wynikami badań innych autorów, którzy oszacowali, iż zawartość tych związków w osadach Zatoki Gdańskiej nie przekracza 40 ng/g s.m. (min. 2 ng/g s.m.) [113]. Jednocześnie zaobserwowana zależność pomiędzy zawartością związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów powierzchniowych (rysunek 35) i warstwie 0-20 cm w próbkach rdzeni (rysunek 36) oraz bardzo niska zawartość tych związków w pozostałych warstwach rdzeni może sugerować, że związki te w badanym osadzie pochodzą z emisji z obszarów miejskich i dostają się do środowiska wodnego, wraz ze związkami z grupy WWA zaadsorbowane na cząstkach stałych [114] w wyniku depozycji atmosferycznej. Pomimo iż niektórzy autorzy sugerują, iż głównym źródłem przedostawania się związków z grupy PCB do wód południowego Bałtyku jest spływ z wodami rzeczными [115, 116], to jednak wyniki modelowych badań przeprowadzonych przez zespół naukowy z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego PG wykazały, iż depozycja atmosferyczna jest istotniejszym źródłem dopływu związków z grupy PCB do wód Zatoki Gdańskiej, niż wody rzeczne [117].

Ponadto, zawartość związków z grupy WWA pochodzenia pirolitycznego w badanych próbkach może wynikać również z pożarów, jakie miały miejsce na statku przed i w trakcie zatapiania oraz zastosowania metody pirotechnicznej do wydobycia części wraku. Wrak został usunięty tylko częściowo. W zachowanych dokumentach *PRO* z tamtego okresu brak jest informacji dotyczących rozmiarów szkód wynikłych z zastosowania metody pirotechnicznej w celu usunięcia wraku oraz skażenia obszaru zalegania wraku paliwem. W związku z tym nie można jednoznacznie stwierdzić, iż całe paliwo zostało wypuszczone z wraku do środowiska [111].



Rysunek 35. Zależność pomiędzy sumą stężeń polichlorowanych bifenyli (ΣPCB) i sumą stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ΣWWA) w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.



Rysunek 36. Zależność pomiędzy sumą stężeń polichlorowanych bifenyli (ΣPCB) i sumą stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ΣWWA) w próbkach osadów rdzeniowych pobranych z warstwy 0-20 cm rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

Wyjaśnieniem zróżnicowanych wyników może być również fakt, iż istnieje duże prawdopodobieństwo, że paliwo zalegające na dnie w miejscu zatopienia wraku nie pochodzi z ropy naftowej. Wyniki badań paliwa przeprowadzonych przez Instytut Morski w Gdańsku w 1999 roku wykazały, małą zawartość niklu i wanadu oraz brak obecności magnezu występującego we wszystkich frakcjach ropy naftowej [99, 118]. Ponadto znaczna zawartość fenoli w badanej próbce paliwa było podstawą do wyciągnięcia wniosków, iż stosowane paliwo uzyskane zostało z przeróbki węgla (benzyna syntetyczna) [99]. Dążność do zapewnienia sobie przez III Rzeszę Niemiecką w czasie II Wojny światowej samowystarczalności w zaopatrzeniu w paliwa, odcięcie od dostaw ropy naftowej oraz ogromne zapotrzebowanie na paliwa dla wojska spowodowało rozwój technologii oraz produkcję na skalę przemysłową paliw syntetycznych. W tym okresie Rzesza Niemiecka zapewniła sobie dostęp do paliwa, stosując technologię uwodornienia węgla metodą *Bergiusa* oraz metodą *Fischer-Tropscha*. Szacuje się, że w latach 1943-1944 wyprodukowano w procesie *Bergiusa* ponad 4 mln ton benzyny syntetycznej [119] oraz 2,8 mln baryłek produktów pochodzących z procesu *Fischer-Tropscha* [120].

2.6.3. Źródła metali obecnych w próbkach osadów

Metale występujące w środowisku wodnym pochodzą ze źródeł naturalnych (wietrzenia gleby i skał, erozja, pożary lasów i erupcje wulkanów) oraz głównie są wynikiem działalności człowieka (np. procesy spalania, zrzut ścieków, wymywanie z terenów rolniczych). Do środowiska morskiego dostaje się przede wszystkim z wodami rzecznyymi lub opadami atmosferycznymi. Według danych organizacji HELCOM w 2006 roku w wyniku depozycji do wód Bałtyku zostało wprowadzone 233 ton ołowiu, 7,2 tony kadmu i 3,4 ton rtęci. Natomiast z wodami rzecznyymi trafiło do wód Bałtyku 274 tony ołowiu, 47,5 tony kadmu i 10,8 ton rtęci. Oznacza to, iż ok. 85% kadmu, 75% rtęci i połowa ołowiu dostaje się do Morza Bałtyckiego z wodami rzecznyymi [121]. Do środowiska Zatoki Gdańskiej najczęściej metali ciężkich trafia z wodami rzeki Wisły oraz w wyniku depozycji atmosferycznej. W tabeli 19 zostały zestawione wartości stężeń wybranych metali w osadach Zatoki Gdańskiej. W nawiasie podano zawartość metali w osadach pobranych najbliżej miejsca położenia wraku statku s/s *Stuttgart*.

Uzyskane wyniki zawartości metali w próbkach osadów powierzchniowych oraz próbkach pobranych z warstw powierzchniowych rdzeni porównano z wartościami stężeń metali dla osadów Zatoki Gdańskiej zaprezentowanymi w tabeli 19. Wyniki analizy porównawczej wskazują, iż wartości stężeń niektórych z oznaczonych metali znajdują się na

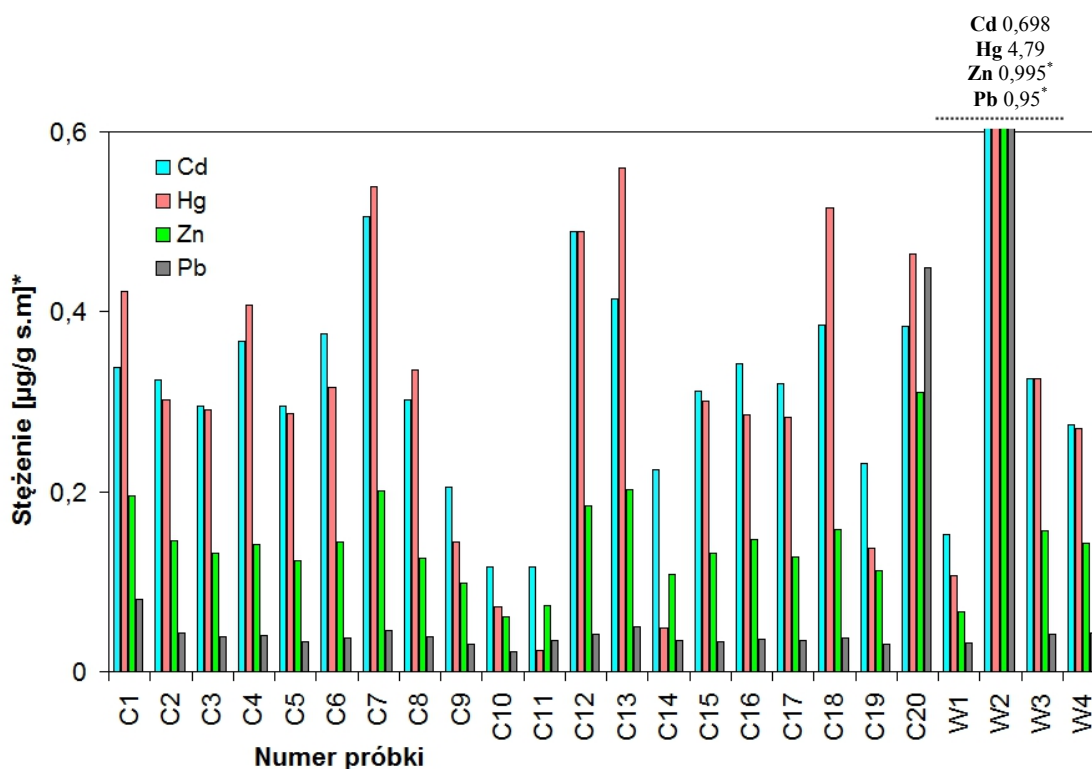
poziomach porównywalnych z danymi literaturowymi. W przypadku Pb, Zn, Cd, Hg oraz Cu zaobserwowano podwyższone wartości stężeń.

Tabela 19. Zawartość wybranych metali w osadach Zatoki Gdańskiej

| Analityt | Zawartość [$\mu\text{g/g s.m.}$] | Literatura |
|----------------------|---|------------|
| Cd | 0,5-4,9 (4,9) | [122] |
| Co | 3,9-16 (10) | |
| Cr | 75-105 (89) | |
| Cu | 19-48 (31) | |
| Mo | 0,3-1,3 (1,3) | |
| Ni | 2,5-16,0 (12) | [123] |
| Pb | 27-75 (35) | [122] |
| V | 75-121 (84) | |
| Zn | 87-240 (95) | |
| Hg $\times[10^{-3}]$ | 40,9-109 (53-109) (piasek) 246-429 (muł) | [124] |

Wszystkie uzyskane wyniki stężeń metali w badanych próbkach porównano również między sobą w celu określenia występujących pomiędzy nimi korelacji. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, iż:

- najwyższe poziomy stężenie Cd, Hg, Zn, Pb zaobserwowano w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w punktach C7, C12, C13, W2, w próbce pobranej w punkcie W2 występuje również duże stężenie Cu, ponadto wysokie poziomy stężenie Pb i Zn zostały zaobserwowane w próbce pobranej w punkcie C20;
- w próbkach pobranych z rdzeni największe stężenia występują w próbkach pobranych w punktach:
 - WR2 0-20 dla Cd, Hg, Zn, Pb, Cu,
 - WR8 0-20 dla Cd, Hg, Zn, Pb,
 - WR3 0-20 dla Cd, Zn;
- występuje zależność pomiędzy zawartością Cd, Hg, Zn i Pb w próbkach osadów (rysunek 37-38);
- w rdzeniach nie zaobserwowano znaczącego (tak jak w przypadku związków z grupy WWA) spadku zawartości metali w miarę zwiększania się głębokości z której pobrane zostały próbki;
- nie zaobserwowano korelacji pomiędzy V i Ni będącymi składnikami ropy.



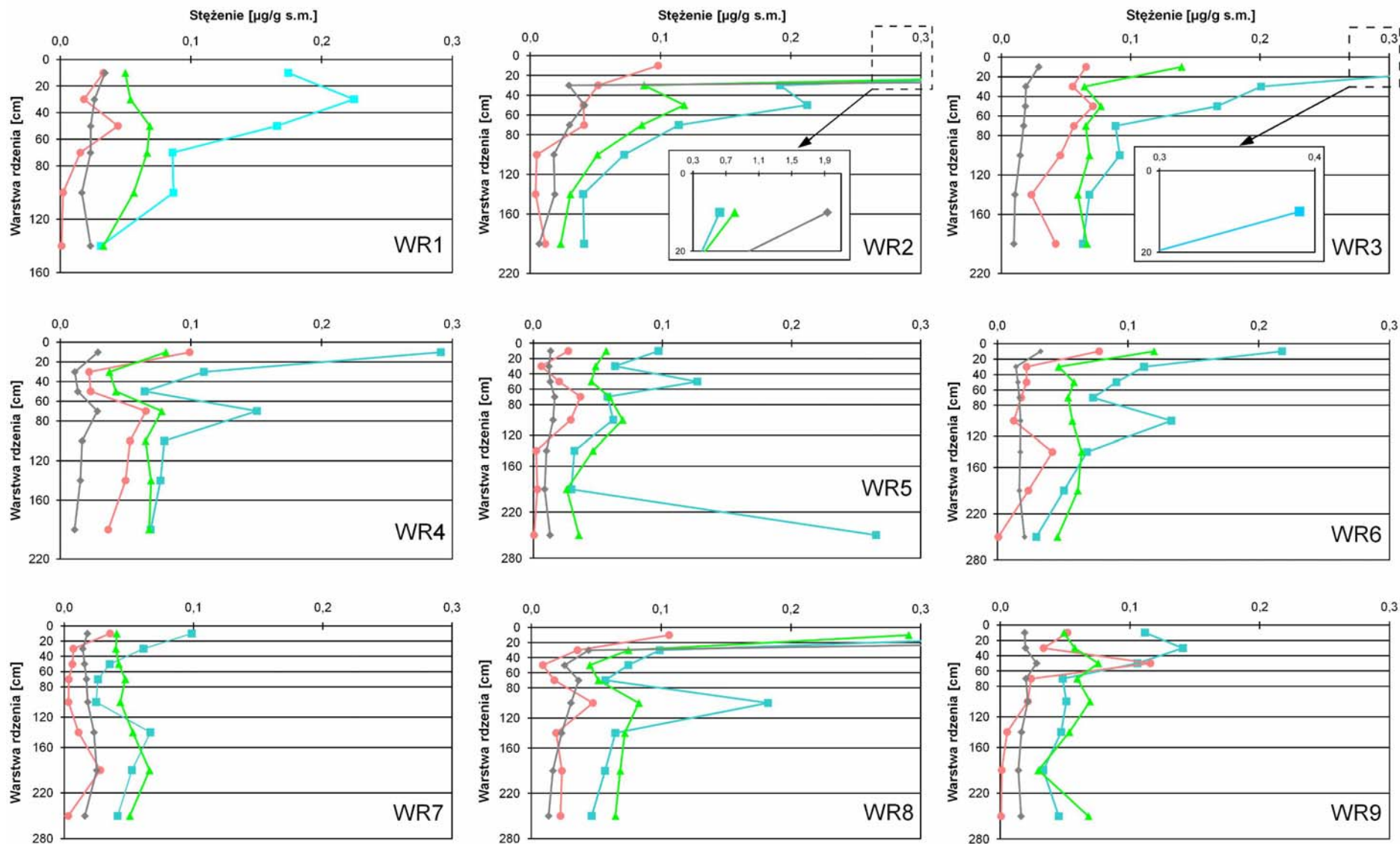
* Zn, Pb [mg/g s.m.]

Rysunek 37. Stężenie Cd, Hg, Zn i Pb w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.

Metale takie jak Cd, Cu, Pb oraz Zn obok Ni i V są składnikami ropy naftowej [125, 126]. Szczególnie cynk może być wykorzystywany jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska morskiego paliwem w miejscu, gdzie nie zaobserwowano widocznych wycieków [127].

Kadm, ołów i rtęć mogą również występować w produktach końcowych uzyskiwanych w procesach otrzymywania cieczy węglowych metodą bezpośredniego (metoda *Bergiusa*), jak i pośredniego (metoda *Fischer-Tropscha*) upłynniania węgla [128]. Opublikowane dane literaturowe wskazują, iż źródłem Cd, Hg, Zn, Pb i Cu w osadach Zatoki Gdańskiej jest działalność ludzka, podczas gdy obecność Co, Ni, Cr jest wynikiem procesów erozji [129, 130]. Miedź i cynk wprowadzane są do wód Zatoki Gdańskiej głównie z wodami rzeki Wisły, natomiast kadm i ołów dostają się do środowiska morskiego zarówno z wodami rzecznyymi, jak i w wyniku depozycji atmosferycznej [131].

Bezpośrednia emisja zanieczyszczeń ze źródeł punktowych zlokalizowanych na obszarze Trójmiasta oraz wody rzeki Wisły stanowią główną drogę przedostawania się związków rtęci do wód Zatoki Gdańskiej [124]. Molibden i wanad w środowisku pochodzi zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych [132, 133, 134].



Rysunek 38. Zależność pomiędzy stężeniem Cd (■), Hg (●), Zn (▲) i Pb (◆) w próbkach rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.

Transport metali i ich związków w środowisku morskim oraz ich biodostępność, a tym samym zdolność bioakumulacji i biowzbogacania w łańcuchu pokarmowym uzależniona jest zarówno od formy w jakiej metale występują jak i cech charakterystycznych środowiska (np. pH, zasolenie, zawartość materii organicznej, rodzaj osadu). Przykładowo metylacja rtęci w osadach piaszczystych, ze względu na małą zawartość materii organicznej, jest mniejsza niż w osadach mulistych [135]. W związku z powyższym określenie całkowitego stężenia metali w osadach, które zostało przeprowadzone w niniejszych badaniach, nie jest wystarczająca, aby w pełni zrozumieć biodostępność, mobilności i toksyczności metali, ale jest użyteczne jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska wodnego [125].

2.6.4. Źródła toksyczności próbek osadów i wody morskiej

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów toksyczności próbek osadów i wody morskiej przeprowadzono:

- klasyfikację toksyczności próbek;
- porównanie efektów toksycznych oszacowanych wobec wszystkich zastosowanych organizmów wskaźnikowych;
- porównanie uzyskanych danych ekotoksykologicznych z wynikami analiz chemicznych.

Klasyfikacja próbek pod względem ich toksyczności została przeprowadzona w oparciu o system zaproponowany przez prof. Guido Persoona z Uniwersytetu w Gandawie (Belgia) [136]. Podstawą klasyfikacji toksyczności próbek jest ich podział ze względu na wielkość obserwowanego efektu wywoływanego u badanych organizmów wskaźnikowych (tabela 20)

Tabela 20. System klasyfikacji toksyczności próbek wg Persoona

| Efekt (PE) [%] | Klasa toksyczności | Toksyczność | Stopień zagrożenia |
|------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
| PE≤20 ^a | I | nietoksyczna | brak |
| 20<PE<50 ^b | II | niska toksyczność | niski |
| 50≤PE<100 ^b | III | toksyczna | średni |
| PE=100 ^b | IV | wysoka toksyczność | wysoki |
| PE=100 ^c | V | bardzo wysoka toksyczność | bardzo wysoki |

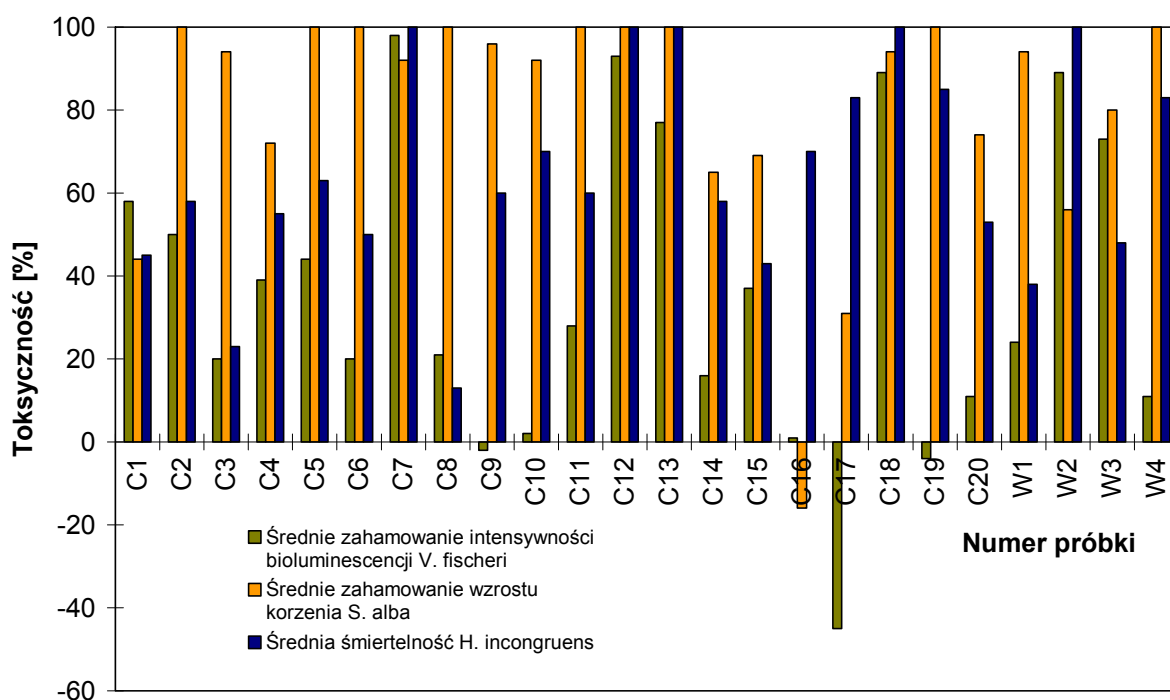
^a – w żadnym z przeprowadzonych testów

^b – w przynajmniej jednym z przeprowadzonych testów

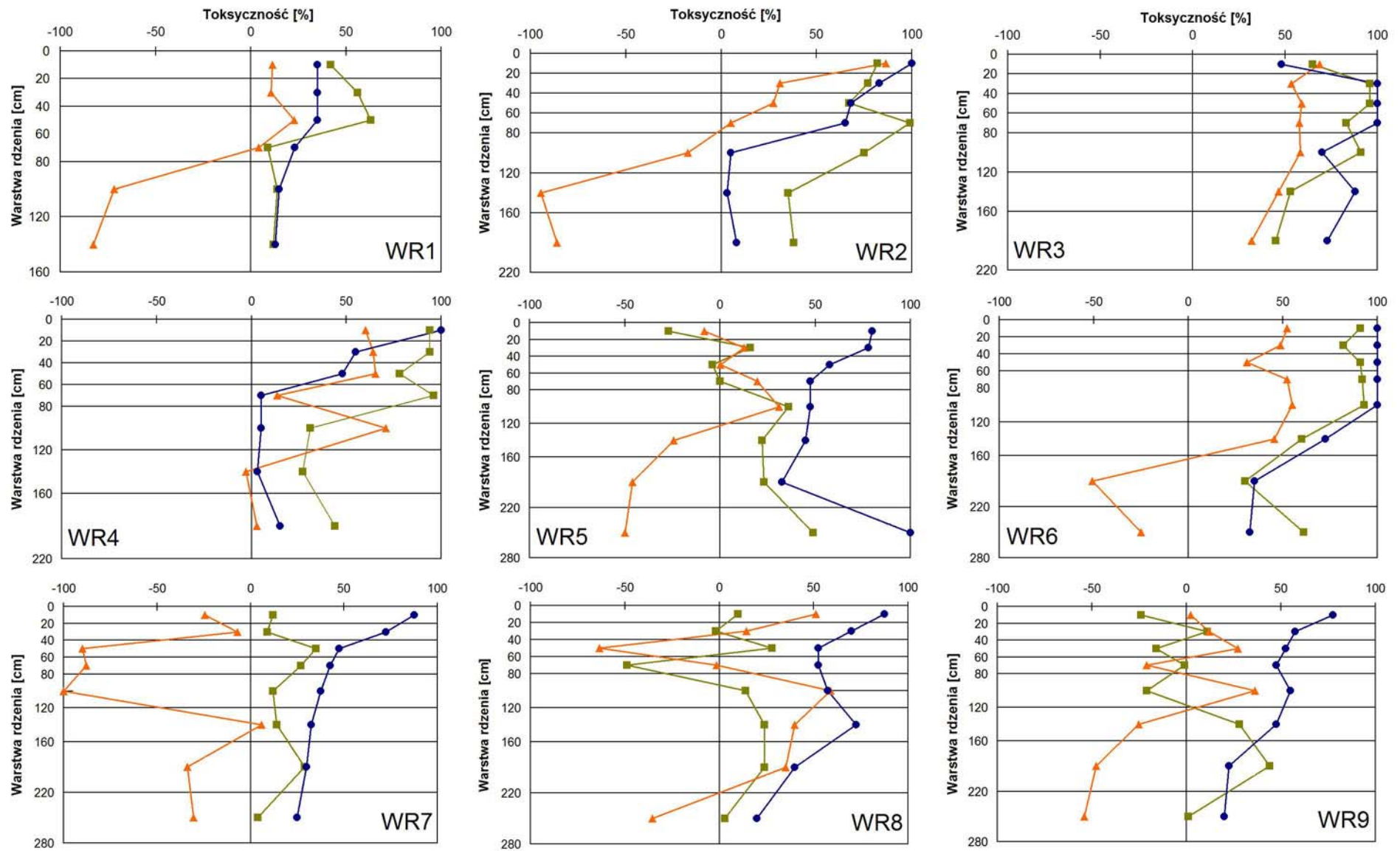
^c – we wszystkich przeprowadzonych testach

Na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej oszacowanych parametrów toksyczności wobec wszystkich badanych organizmów wskaźnikowych można stwierdzić że:

- najwyższym poziomem toksyczności wobec wszystkich zastosowanych organizmów wskaźnikowych charakteryzują się próbki osadów powierzchniowych pobrane w punktach C7, C18, C12 i C13 (rysunek 39);
- próbki C2, C5-C8, C11-C13, C18-C19, W2 i W4 charakteryzują się wysoką toksycznością (klasa IV);
- żadnej z badanych próbek osadów powierzchniowych nie można uznać za nietoksyczną (klasa 1);
- spośród próbek pobranych z rdzeni największą toksycznością wobec wszystkich organizmów wskaźnikowych charakteryzowały się próbki pobrane z rdzenia WR3 i WR6 (szczególnie w warstwach 0-160 cm); wysoki poziom toksyczności został zaobserwowana również w warstwie 0-20 cm rdzenia WR2 (rysunek 40);
- próbki rdzeni WR1 80-120 i 120-160 oraz WR8 220-280 i WR9 220-280 można uznać za nietoksyczne (klasa I);
- próbki wody morskiej nie wykazały efektów toksycznych wobec organizmów wskaźnikowych (wartości ujemne – zjawisko hormezy) (klasa 1).

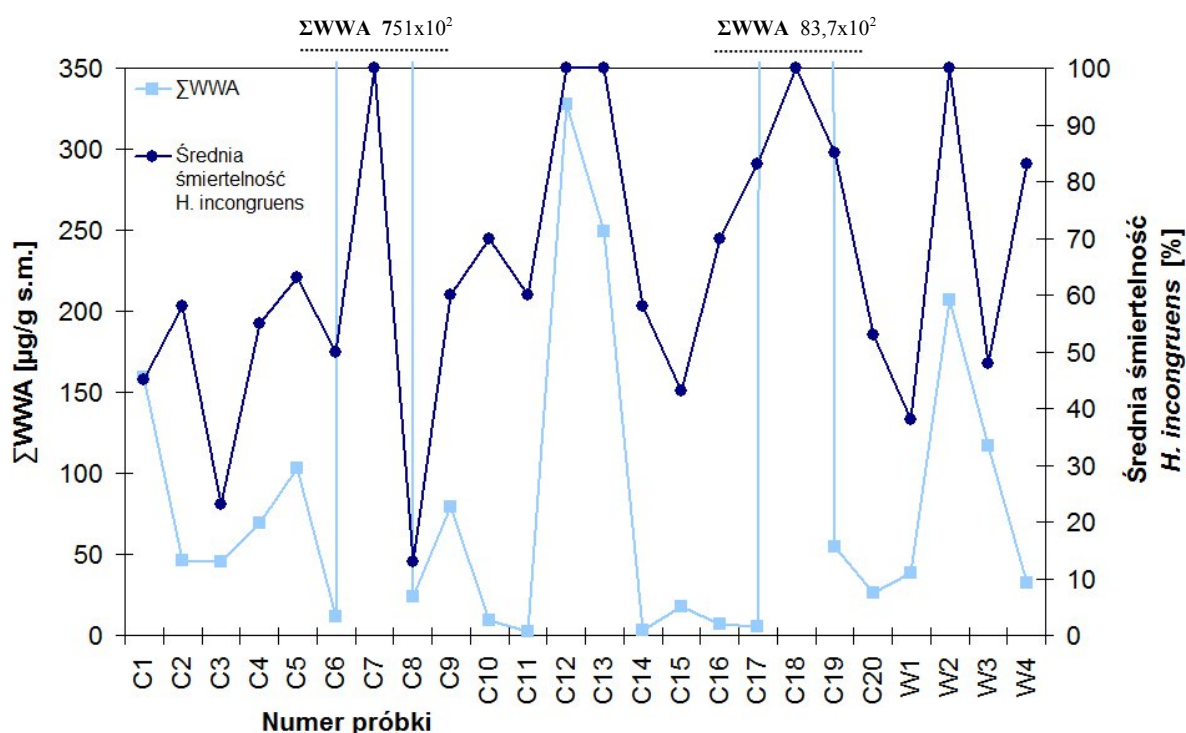


Rysunek 39. Średnie zahamowanie intensywności bioluminescencji *V. fischeri*, średnie zahamowanie wzrostu korzenia *S. alba* i średnia śmiertelność *H. incongruus* w wyniku kontaktu z próbkami osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s *Stuttgart*.



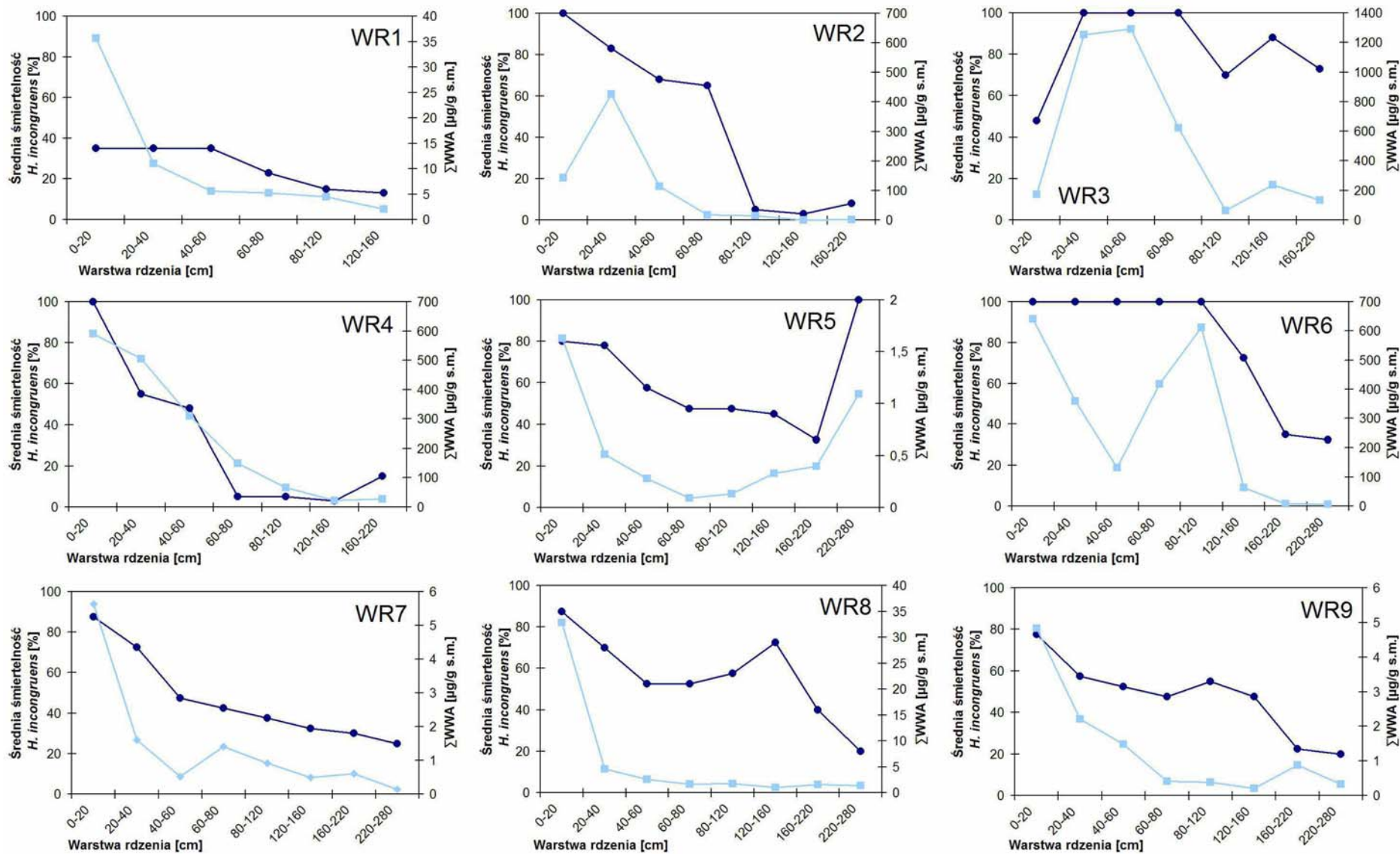
Rysunek 40. Zależność pomiędzy średnim zahamowaniem intensywności bioluminescencji *V. fischeri* (—■—), średnim zahamowaniem wzrostu korzenia *S. alba* (—▲—) i średnią śmiertelnością *H. incongrues* (—●—) w wyniku kontaktu z próbkami rdzeni WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.

Uzyskane wyniki badań ekotoksykologicznych porównano z danymi uzyskanymi w wyniku przeprowadzonych analiz chemicznych. Na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej można stwierdzić, iż zaobserwowana została zależność pomiędzy zawartością związków z grupy WWA (oraz PCB) oraz śmiertelnością organizmu wskaźnikowego *H. incongruens* w większości próbek osadów powierzchniowych (rysunek 41). Ponadto zaobserwowana została zależność pomiędzy zawartością związków z grupy WWA, a śmiertelnością organizmu wskaźnikowego *H. incongruens* w próbkach pobranych z rdzeni (rysunek 42).



Rysunek 41. Zależność pomiędzy sumą stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Σ WWA), a średnią śmiertelnością organizmów wskaźnikowych *Heterocypris incongruens* w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.

Związki z grupy WWA i PCB charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie. Jednocześnie związki te ulegają w znacznym stopniu adsorpcji na powierzchni zawiesiny i cząstkach stałych osadu [137]. Ich duża trwałość i odporność na biodegradację powoduje, że mogą one gromadzić się w osadach i pozostawać tam przez wiele lat. Zawartość związków z grupy WWA w osadach południowego Bałtyku waha się w granicach od 10 do 7000 ng/g s.m. (śr. 1830 ng/g s.m.) [138], natomiast w osadach Zatoki Gdańskiej jest na poziomie 235-2205 ng/g s.m. [139].



Rysunek 42. Zależność pomiędzy sumą stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Σ WWA) (—■—), a średnią śmiertelnością organizmów wskaźnikowych *Heterocypris incongruens* (—●—) w próbkach rdzenia WR1-WR9 pobranych w pobliżu wraku s/s Stuttgart.

Porównując uzyskane wyniki analiz próbek osadów powierzchniowych oraz próbek pobranych z warstw powierzchniowych rdzeni z danymi literaturowymi, można stwierdzić, iż zawartość związków z grupy WWA w niektórych z badanych próbek jest ponad 100 (np. WR2 20-40, WR6 0-20, WR6 20-40), 1000 (np. C18, WR3 20-40), a nawet 10 000 (C7) razy większa niż zawartość tych związków w osadach Zatoki Gdańskiej. Oznaczone zawartości związków z grupy PCB (jak już wcześniej wspomniano) z wyjątkiem próbki W2, C7 i WR2 0-20 są porównywalne z zawartościami tych związków w osadach Zatoki Gdańskiej.

Małżoraczki wykorzystywane jako organizm wskaźnikowy w teście toksyczności chronicznej są to drobne skorupiaki o długości ciała 0,4-3,0 mm. Ich cechą charakterystyczną (na tym poziomie ewolucji) jest w pełni rozwinięty układ pokarmowy. Ze względu na brak narządów oddechowych wymiana gazowa u tych organizmów odbywa się całą powierzchnią ciała [140]. Organizmy te prowadzą przydenny tryb życia, głównie w strefie roślinności wodnej i osadów dennych, odżywiając się m.in. detrytusem i glonami. W związku z powyższym małżoraczki są wrażliwe zarówno na zanieczyszczenia o charakterze hydrofilowym jak i hydrofobowym (tj. związki z grupy WWA i PCB) [141].

Uzyskane wyniki efektów toksycznych wskazują na obecność w badanych osadach zarówno związków polarnych będących biodostępnymi dla wszystkich badanych organizmów wskaźnikowych oraz niepolarnych, na które wrażliwe są małżoraczki. Duża toksyczność ekstraktów wodnych wobec bakterii bioluminescencyjnych sugeruje, iż czynnikami odpowiedzialnymi za poziom toksyczności mogą być nie tylko związki hydrofobowe, będące składnikiem paliwa zdeponowanego na dnie, ale również związki powstające w skutek procesów zachodzących w osadach dennych. Degradacja związków z grupy WWA następuje głównie poprzez ich utlenianie do cis-dihydrodioli. Cis-dihydrodiole są dalej przekształcane do pochodnych dihydroksylowych [142]. Związki powstające w takich procesach charakteryzują się większą rozpuszczalnością w wodzie, a tym samym większą biodostępnością i toksycznością dla organizmów [143]. Ponadto na podstawie badań *in vitro* prowadzonych nad związkami z grupy WWA wykazano, iż żaden z tych związków nie posiada właściwości mutagennych i kancerogennych. Dopiero w wyniku przemian metabolicznych, związki te zostają przekształcone do reaktywnych pochodnych, mogących uszkadzać materiał genetyczny i wywoływać zmiany na poziomie komórkowym [144]. Powstające diole i epoksydy, mogą wiązać się z DNA/RNA oraz białkami i wykazywać działanie mutagenne lub/i rakotwórcze [145]. Należy również zwrócić uwagę, iż istnieje korelacja pomiędzy toksycznością ostrą oszacowaną wobec organizmu wskaźnikowego *V. fischeri* i toksycznością oszacowaną wobec *S. alba* w próbkach osadów pobranych

z rdzeni. Nie zaobserwowano natomiast zależności pomiędzy tymi wskaźnikami w osadach powierzchniowych. Fakt ten można wytłumaczyć opierając się na wynikach badań przeprowadzonych przez zespół badaczy z uniwersytetu w Budapeszcie. W badaniach tych wykazano, iż *S. alba* nie wykazuje efektów toksycznych w kontakcie z glebą zanieczyszczoną mazutem [146]. Sugeruje to, iż toksyczność próbek rdzeni wobec obu organizmów wskaźnikowych może być spowodowana obecnością w tych próbkach związków o charakterze polarnym.

Spadek poziomu zawartości związków z grupy WWA oraz obserwowanych efektów toksycznych wobec *H. incongruens* oraz wysoki poziom toksyczności wobec organizmu wskaźnikowego *V. fischeri* w wyniku kontaktu z próbkami rdzeni w miarę zwiększania się głębokości, z której pobrane zostały próbki stanowi potwierdzenie dla powyższej tezy. Niepolarne związki o dużych masach cząsteczkowych są zatrzymywane w powierzchniowych warstwach osadów [147], podczas gdy mniejsze i lżejsze cząsteczki przenoszone są w głąb osadów gdzie może nastąpić ich częściowy rozkład.

Należy również zwrócić uwagę na bardzo wysoki poziom toksyczności (100%) wobec małżoraczka zaobserwowany w warstwie 220-280 cm rdzenia WR5. Jednocześnie próbki pobrane z rdzenia WR5 charakteryzuje się najmniejszą zawartością związków z grupy WWA w porównaniu do innych badanych próbek rdzeni. Wyjaśnieniem tej nieprawidłowości może być fakt, iż w próbce tej zaobserwowano wyższą (w stosunku do większości próbek pobranych z rdzeni) zawartość kadmu. Wyniki badań przeprowadzone przez zespół naukowy z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego PG wykazały, iż *H. incongruens* jest szczególnie wrażliwy na obecność jonów kadmu (i rtęci) występujących na niskich poziomach stężeń [148]. Natomiast eksperyment przeprowadzony przez naukowców z uniwersytetu w Akwizgranie (Niemcy) dowiódł, że *S. alba* może rosnąć na glebach silnie zanieczyszczonych związkami kadmu i ołowiu [149]. Natomiast inni autorzy wskazują, iż *S. alba* charakteryzuje się małą wrażliwością na związki ołowiu, natomiast dużą na związki kadmu. Wyniki badań tych samych autorów wskazują, iż bakterie bioluminescencyjne *V. fischeri* wykazują niską czułość wobec związków kadmu [150].

Jednocześnie należy zauważyć, iż biotesty umożliwiają ocenę wpływu złożonych mieszanin chemicznych na organizmy zamieszkujące dane środowisko. W związku z tym na podstawie wyników badań ekotoksykologicznych z wykorzystaniem organizmów wskaźnikowych nie można z całą pewnością stwierdzić, która grupa ksenobiotyków jest źródłem toksyczności.

2.6.5. Wpływ topografii terenu na uzyskane wyniki analiz

Punkty w których pobrane zostały próbki osadów i wody morskiej zostały przedstawione na rysunku 17.

Zawartość związków toksycznych w badanych próbkach powinna zmniejszać się wraz ze zwiększeniem się odległości od centralnego punktu wraku. Jako przykład można podać wyniki badań uzyskane dla próbki pobranej w punkcie W2, która charakteryzuje się najwyższym poziomem zanieczyszczeń wszystkimi oznaczanymi związkami oraz wykazuje największą toksyczność wobec wszystkich zastosowanych organizmów wskaźnikowych. Podobna tendencja została zaobserwowana w przypadku próbki pobranej w punkcie C7. Obie te próbki zostały pobrane w bliskiej odległości od centralnej części wraku (W2 ok. 34 m na północ, C7 ok. 92 m na północny wschód). Jednakże niektóre próbki znajdujące się w większej odległości od wraku wykazują wyższy poziom zanieczyszczenia niż próbki pobrane w centralnym punkcie zatopienia jednostki. Na przykład próbka pobrana w punkcie C11 (ok. 92 m w kierunku południowym) charakteryzuje się niską zawartością związków z grupy WWA, PCB i metali pomimo, że znajduje się w podobnej odległości od centralnego punktu wraku jak omawiana powyżej próbka C7. Jednocześnie próbka pobrana w punkcie C18 (ok. 670 m na północny wschód od centralnej części wraku) charakteryzuje się bardzo dużą zawartością związków z grupy WWA i niektórych metali oraz wysokim poziomem toksyczności pomimo, iż znajduje się (tak jak próbki pobrane w punktach C19 i C20) w największej odległości od centralnego punktu wraku (w stosunku do innych próbek). Podobna tendencja została zaobserwowana w przypadku próbek rdzeni. Rdzeń pobrany w punkcie WR1 (ok. 97 m na północ od centralnej części wraku) charakteryzuje się mniejszą zawartością zanieczyszczeń niż rdzenie pobrane w punkcie WR3 i WR4 (ponad 400 m w kierunku północno-wschodnim od centralnej części wraku).

Oznacza to, iż wpływ na uzyskane wyniki miała topografia terenu oraz rozmieszczenie wraku na dnie morskim. Jak wcześniej wspomniano jednostka leży na zboczu niewielkiego wzniesienia, co powoduje przemieszczanie się paliwa pod wpływem sił grawitacyjnych, głównie w kierunku wschodnim (ale również północno i południowo wschodnim). Z powyższego wynika, iż decydujący wpływ na rozprzestrzenianie się zanieczyszczenia ma ukształtowanie terenu, na którym leży wrak.

PODSUMOWANIE

Rejon Zatoki Gdańskiej, w którym zalega wrak statku s/s *Stuttgart* jest obszarem szczególnie narażonym na zanieczyszczenia dostające się do środowiska morskiego wraz z wodami rzeki Wisły oraz w wyniku depozycji atmosferycznej. Silnie zurbanizowany i uprzemysłowiony obszar Trójmiasta oraz regionu Kaszub z dominującymi paleniskami domowymi przyczynia się do znaczącego wzbogacenia osadów powierzchniowych w związki z grupy WWA, PCB czy metale. Wody rzeki Wisły niosące ładunek zanieczyszczeń z obszaru Polski mają znaczący udział we wprowadzaniu szkodliwych substancji do wód Zatoki Gdańskiej. Ponadto, emisje ze źródeł punktowych zlokalizowanych w regionie Trójmiasta powodują zanieczyszczenie wód i osadów Zatoki Gdańskiej. Należy również zwrócić uwagę, iż wrak leży w bliskiej odległości od portu w Gdyni, będącego jednym z największych portów morskich w Polsce. W związku z tym nie można jednoznacznie stwierdzić, iż źródłem zanieczyszczenia wód i osadów w tym obszarze jest wyłącznie badana jednostka.

Zgromadzone wyniki badań są natomiast podstawą do wyciągnięcia poniżej zaprezentowanych wniosków.

1. Analiza porównawcza wszystkich wyników analiz chemicznych oraz wskaźników toksyczności wykazała iż największym ładunkiem zanieczyszczeń obciążone są próbki powierzchniowe pobrane w punktach W2 oraz C7. Ponadto duża zawartość związków metali tj. Pb i Zn została zaobserwowana w próbce pobranej w punkcie C20. Spośród rdzeni najwyższym poziomem zanieczyszczeń charakteryzowały się próbki pobrane z warstw 0-20 cm rdzeni WR2-WR4 i WR6-WR8.
2. Punkt W2 znajduje się w centralnej części wraku i oczywistym jest, iż próbka pobrana w tym punkcie może charakteryzować się największym stężeniem związków z grupy WWA i związków metali będących składnikami paliwa. Należy natomiast zauważyć, iż w próbkach pobranych w zlokalizowanych obok siebie punktach W2 oraz C7 zaobserwowano bardzo wysokie stężenia związków z grupy PCB. Wyniki badań próbek pobranych w innych punktach pomiarowych wskazują iż związki te nie były zastosowane w zainstalowanych urządzeniach lub wyposażeniu badanego statku. Istnieje możliwość, iż odpady zawierające związki z grupy PCB mogły zostać umieszczone celowo w tym miejscu. Obszary zalegania bardzo zniszczonych wraków lub ich pozostałości mogą służyć jako miejsca nielegalnego składowania odpadów, ze względu na to iż trudno jest stwierdzić czy

znajdujące się na dnie morskim obiekty są zniszczonymi elementami wraków czy też są wynikiem nielegalnego zrzutu odpadów.

3. Niepokojąca jest zaobserwowana bardzo duża zawartości związków z grupy WWA w niektórych próbkach, znacznie przekraczająca wartości dopuszczalne przewidziane w przepisach prawa oraz odbiegające od poziomów zawartości tych związków w osadach Zatoki Gdańskiej opisanych w literaturze. Konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań w celu wyjaśnienia przyczyn występowania bardzo wysokich poziomów stężeń związków w grupy WWA w próbkach C7 i C18.
4. Przeprowadzona identyfikacja źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach osadów wykazała, iż związki z grupy WWA obecne w osadach powierzchniowych powstały głównie z procesów spalania, podczas gdy w przypadku próbek pobranych z rdzeni dominuje model mieszany. Zawartość związków z grupy WWA pochodzenia pirolitycznego w badanych próbkach może wynikać z pożarów jakie miały miejsce na statku przed i w trakcie zatapiania oraz zastosowania metody pirotechnicznej do wydobycia części wraku. Ponadto zaobserwowana zależność pomiędzy zawartością związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów powierzchniowych i warstwie powierzchniowej rdzeni może sugerować, że związki z grupy PCB w badanym osadzie pochodzą z emisji z obszarów miejskich i dostają się do środowiska wodnego, wraz ze związkami z grupy WWA zaadsorbowane na cząstkach stałych. Wyjaśnieniem zróżnicowanych wyników może być również fakt, iż istnieje duże prawdopodobieństwo, że paliwo zalegające na dnie w miejscu zatopienia wraku nie pochodzi z ropy naftowej.
5. Na podstawie uzyskanych wyników badań nie można jednoznacznie stwierdzić jakim rodzajem paliwa skażone zostało dno morskie. Wyniki wcześniejszych badań przeprowadzonych przez Instytut Morski w Gdańsku [98] oraz brak zależności pomiędzy zawartością Ni i V wykazany w niniejszych badaniach wskazują iż substancją zalegającą na dnie morskim może być ciecz węglowa.
6. Zaobserwowana została korelacja pomiędzy zawartością związków z grupy WWA oraz śmiertelnością organizmu wskaźnikowego *H. incongruens*. Zmniejszenie zawartości związków z grupy WWA oraz spadek śmiertelności małżoraczka w wyniku kontaktu z próbkami osadów w miarę zwiększania się głębokości z której pobrane zostały próbki osadów oraz duża toksyczność ekstraktów wodnych wobec

organizmu wskaźnikowego *V. fischeri* wskazują, iż w próbkach znajdują się nie tylko związki hydrofobowe, będące składnikiem paliwa zdeponowanego na dnie, ale również rozpuszczalne w wodzie związki powstające w skutek procesów przemian zachodzących w osadach dennych.

7. Decydujący wpływ na przemieszczanie się paliwa ma ukształtowanie dna morskiego w rejonie zalegania wraku. Paliwo przemieszcza się w kierunku wschodnim oraz północno i południowo wschodnim. W celu oszacowania wielkości zanieczyszczonego obszaru należałoby pobrać kolejne próbki, głównie z obszarów znajdujących się na północny i południowy wschód od centralnej części wraku. Ponadto, konieczne byłoby pobranie 1-2 próbek z obszaru znajdującego się na południowy-zachód od centralnej części wraku w celu wykluczenia przemieszczania się paliwa w tym kierunku
8. W celu potwierdzenia zaobserwowanych zależności pomiędzy zawartościami poszczególnych grup ksenobiotyków i wynikami badań ekotoksykologicznych oraz uzyskania dodatkowych informacji dotyczących występowania korelacji (lub ich braku) pomiędzy uzyskanymi danymi pomiarowymi konieczne jest przeprowadzenie analizy chemometrycznej. Analiza chemometryczna zostanie przeprowadzone we współpracy ze specjalistami z Uniwersytetu w Sofii (Bułgaria)

Pomimo iż nie można bezspornie stwierdzić, że tylko wrak statku *s/s Stuttgart* jest źródłem zanieczyszczenia osadów dennych w rejonie jego zalegania, to w oparciu o uzyskane wyniki można wyciągnąć wnioski, iż ma on znaczący udział w zanieczyszczeniu osadów dennych szczególnie związkami z grupy WWA i niektórymi metalami.

STRESZCZENIE

Obecność substancji szkodliwych i toksycznych w środowisku morskim jest, w przeważającej części, związana z działalnością ludzką. Bardzo istotnym, aczkolwiek mało poznanym problemem są zanieczyszczenia wynikające z wycieków paliwa bunkrowego lub ładunku z wraków zatopionych statków i okrętów. Obecność zatopionych jednostek w wodach morskich i oceanicznych spowodowana jest m.in. działaniami wojennymi prowadzonymi na obszarach mórz i oceanów w czasie I i II wojny światowej. Wydaje się być oczywiste, iż w większości przypadków istnieje prawdopodobieństwo wycieku substancji ropopochodnych. Problem występowania wraków zalegających na dnie akwenów jest

szczególnie istotny w przypadku zbiorników małych o śródkontynentalnym położeniu jak Morze Bałtyckie, na których prowadzone były podczas II wojny światowej intensywne działania wojenne.

Przykładem jednostki mogącej stanowić zagrożenie dla środowiska morskiego jest wrak statku *s/s Stuttgart*. Niemiecki statek szpitalny *s/s Stuttgart (Lazaretschiff „C”)* został zatopiony w 1943 roku ok. 2 mil morskich od portu w Gdyni (Polska). W latach 50. XX wieku wrak został uznany za przeszkodę nawigacyjną i częściowo usunięty w wyniku zastosowania metody pirotechnicznej. Efektem tego stało się skażenie dna morskiego paliwem w rejonie zalegania wraku statku *s/s Stuttgart*. W związku z tym konieczne stało się określenia charakteru i wielkości oddziaływania na środowisko wraku statku *s/s Stuttgart*.

W celu określenia stopnia zagrożenia dla środowiska wykonano analizy chemiczne i badania ekotoksykologiczne próbek wody morskiej, osadów powierzchniowych i rdzeni. Odpowiednio przygotowane próbki wody morskiej i osadów poddane zostały analizom w celu oznaczenia zawartości związków z grupy WWA, PCB oraz wybranych metali. Ponadto, w celu oszacowania wpływu substancji toksycznych obecnych w próbkach na organizmy żywe przeprowadzono badania ekotoksykologiczne z wykorzystaniem wybranych organizmów wskaźnikowych.

ABSTRACT

Presence of harmful and toxic substances in the marine environment is, to great extent, connected to human activity. Very important, although not well studied, is presence of pollutants resulting from the bunker fuel leaks or from load of the sunk ships. Presence of sunk ships in the marine and oceanic waters is a result of, among others, war activities conducted at seas and oceans during I and II World Wars. It seems to be obvious, that in most cases there is danger of leakage of the fuel-derived substances. The problem of sunk shipwrecks is of special importance in case of small water bodies of mediterranean character and localization like the Baltic Sea, where intensive military operations were conducted during the WW2.

One of examples of units posing potential environmental threat for the marine ecosystem is wreck of *s/s Stuttgart*. German hospital ship *s/s Stuttgart (Lazaretschiff “C”)* has been sunk in 1943 app. 2 nautical miles from the Gdynia harbor (Poland). In 1950s the wreck has been stated to be navigation obstacle and partially removed with application of the

pyrotechnic method. It resulted in the fuel pollution of the sea bottom around the s/s *Stuttgart* wreck. Due to this it has become necessary to estimate character and magnitude of environmental impact of already mentioned shipwreck.

Chemical analyses and ecotoxicological studies were conducted on samples of water, surface sediment and core sediment in order to assess the danger posed to the local environment. Properly prepared samples of water and sediments were subjected to analyses in order to determine PAH and PCB group analytes as well as of selected metals. Furthermore, in order to assess the influence of toxic chemicals present in the samples on the living organisms the ecotoxicological studies were conducted with application of the selected bioindicating organisms.

LITERATURA

1. Łopuski, J., Prawo morskie dla oficerów marynarki wojennej i rybołówstwa. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk, 1974.
2. Symonides, J., Tytuł i prawa państwa bandery do wraków okrętów wojennych i statków państwowych. *Stosunki Międzynarodowe* 3-4, 29, **2007**.
3. Rogowska, J., Namieśnik, J., Wraki jako źródło zanieczyszczenia środowiska morskiego. *Inżynieria Morska i Geotechnika*, 1, 3, **2009**.
4. www.eia.doe.gov/emeu/international/contents.
5. Wiewióra, A., Wesolek, Z., Puchalski, J., Ropa naftowa w transporcie morskim. TRADEMAR, Gdynia, 2007.
6. Borakowski, H., Zanieczyszczenie morza produktami naftowymi. *Technika i Gospodarka Morska* 9, 234, **1955**.
7. The world merchant fleet in 2007. Statistics from Equasis. www.emsa.europa.eu.
8. ITOPF handbook 2009/2010. www.itopf.com.
9. Report on shipping accidents in the Baltic Sea area for the year 2007. www.helcom.fi/stc/files/shipping/shipping_accidents_2007.pdf.
10. Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities. Report and Studies GESAMP No. 75. GESAMP, London, 2007.
11. Pietraszek, R., Problemy zanieczyszczenia mórz olejami wynikłe z katastrofy zbiornikowca Torrey Canyon. *Technika i Gospodarka Morska* 8-9, 373, **1967**.

12. Monfils, R., The Global Risk of Marine Pollution from WWII Shipwrecks: Examples from the Seven Seas. Manuscript No. 93, 2005. www.seaaustralia.com.
13. Michel, J., Gilbert, T., Waldron, J., Blocksidge, Ch.T., Schmidt Etkin, D., Urban, R., Potentially polluting wrecks in marine waters, An Issue Paper: International Oil Spill Conference 15-19 May 2005, Miami, USA.
14. Report on chemical munitions dumped in the Baltic Sea. Report to the 15th meeting of Helsinki Commission 8-11 March 1994 from the Ad Hoc working group on dumped chemical munition.
15. Sanderson, H., Fauser, P., Thomsen, M., Sørensen, P.B., Human health risk screening due to consumption of fish contaminated with chemical warfare agents in the Baltic Sea. *J. Hazard Mater.* 162, 416, **2009**.
16. Valkovic, V., Matika, D., Kolla, R., Obhodas, J., Sudac, D., Environmental security of the Adriatic coastal sea floor. ANIMMA International Conference, 7-10 June 2009, Marseille, France.
17. www.helcom.fi.
18. Glasby, G.P., Disposal of chemical weapons in the Baltic Sea. *Sci. Total. Environ.* 206, 267, **1997**.
19. Andrulowicz, E., Chemical weapons dumped in the Baltic Sea. w: Assessment of the Fate and Effects of Toxic Agents on Water Resources (red. Gonenc I.E.), Springer-Verlag, New York, 2007.
20. Tørnes, J.A., Voie, Ø.A., Ljønes, M., Opstad, A.M., Bjerkeseth Leif, H., Hussain F., Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak, (TA-1907/2002), 2002. www.klif.no/publikasjoner/avfall/1907/ta1907.pdf.
21. Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects. National Academy Press, Washington, D.C., 1985.
22. Kachel, J.M., Particularly Sensitive Sea Areas. The IMO's Role in Protecting Vulnerable Marine Areas: Threats to the Marine Environment: Pollution and Physical Damage, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
23. Gelin, A., Gravez, V., Graham, J.E., Assessment of Jessica oil spill impacts on intertidal invertebrate communities. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 1377, **2003**.
24. Kingston, P.F., Runciman, D., McDougall, J., Oil contamination of sedimentary shores of the Galapagos Islands following the wreck of the Jessica. *Mar. Pollut. Bull.* 47, 303, **2003**.

25. Page, Ch.A., Bonner, J.S., Summer, P.L., Autenrieth, R.L., Solubility of petroleum hydrocarbons in oil/water systems. *Mar. Chem.* 70, 79, **2000**.
26. Kingston, P.F., Long-term environmental impact of oil spills. *Spill Sci. Tech. Bull.* 1-2, 53, **2002**.
27. Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. National Academy Press, Washington, D.C., 2003.
28. Dies, S., Jover, E., Bayona, J.M., Albaiges, A., *Prestige Oil Spill. III. Fate of a heavy oil in the marine environment.* *Environ. Sci. Technol.* 41, 3075, **2007**.
29. Boehm, P.D., Neff, J.M., Page, D.S., Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the waters of Prince William Sound after the Exxon Valdez oil spill: 1989-2005. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 339, **2007**.
30. Tkalic, P., Chan, E.S., Vertical mixing of oil droplets by breaking waves. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 1219, **2002**.
31. Schein, A., Scott, J.A., Mos, L., Hodson, P.V., Oil dispersion increases the apparent bioavailability and toxicity of diesel to rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 595, **2009**.
32. The Prestige oil spill: A scientific response. Editorial. *Mar. Pollut. Bull.* 53, 205, **2006**.
33. Irvine, G.V., Mann D.H., Short, J.W., Persistence of 10-year old Exxon Valdez oil on Gulf of Alaska beaches: The importance of boulder-armoring. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1011, **2006**.
34. Gonzalez, J.J., Vinas, L., Franco, M.A., Fumega, J., Soriano, J.A., Grueiro, G., Muniategui, S., Lopez-Mahia, P., Prada, D., Bayona, J.M., Alzaga, R., Albaiges, J., Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. *Mar. Pollut. Bull.* 53, 250, **2006**.
35. Franco, M.A., Vinas L., Soriano, J.A., De Armas, D., Gonzalez, J.J., Beiras, R., Salas, N., Bayona, J.M., Albaiges, J., Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Mar. Pollut. Bull.* 53, 260, **2006**.
36. Erich, R., Gundlach, E.R., Boehm, P.D., Marchand, M., Atlas, R.M., Ward, D.M., Wolfe, D.A., The fate of Amoco Cadiz oil. *Science* 221, 122, **1983**.
37. Saco-Alvarez, L., Bellas, J., Nieto, O., Bayona, J.M., Albaiges, J., Beiras, R., Toxicity and phototoxicity of water-accommodated fraction obtained from Prestige

- fuel oil and Marine fuel oil evaluated by marine bioassays. *Sci. Total Environ.* **394**, 275, **2008**.
38. Lee, R.F., Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. *Spill Sci. Tech. Bull.* **2**, 157-162, **2003**.
 39. Nam, K., Kim, J.Y., Persistence and bioavailability of hydrophobic organic compounds in the environment. *Geosci. J.* **1**, 13, **2002**.
 40. Tarkhova, E.P., Koval'Chuk, Yu.L., Poltarukha, O.P., A study of oil biodegradation in the Black Sea water. *Water Resour.* **1**, 92, **2003**.
 41. Miller, H., Rutkowska, M., Oil pollution, a new concept of biodegradability determination of noxious liquid substances transporter by polish sea area. Proceedings of Oil pollution: prevention, characterization, clean technology, 3rd International Conference held in Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland, 8-11 September, 2002.
 42. Klimiuk, E., Łebkowska, M. *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004.
 43. Atlas, R.M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. *Mar. Pollut. Bull.* **4-12**, 178, **1995**.
 44. Delvigne, G.A.L., Physical appearance of oil in oil-contaminated sediment. *Spill Sci. Tech. Bull.* **1**, 55, **2002**.
 45. Wolska, L., Namiesnik, J., Distribution of pollutants in the Odra River system. *Pol. J. Environ. Stud.* **6**, 663, **2002**.
 46. Belkina, N.A., Pollution of bottom sediments in Petrozavodsk Bay of Lake Onega with oil products. *Water Resour.* **2**, 163, **2006**.
 47. Nikanorov, A.M., Stradomskaya, A.G., Oil products in bottom sediments of freshwater bodies. *Water Resour.* **1**, 98, **2003**.
 48. Peterson, Ch.H., Rice S.D., Short, J.W., Esler, D., Bodkin J.L., Ballachey, B.E., Irons D.B., Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science* **302**, 2082, **2003**.
 49. Cadiou, B., Riffaut, L., McCoy, K.D., Cabelguen, J., Fortin, M., Gelinaud, G., Le Roch, A., Tirard, C., Bouludier, T., Ecological impact of the Erika oil spill: Determination of the geographic origin of the affected common guillemots. *Aquat. Living Resour.* **17**, 369, **2004**.
 50. Understanding Oil Spills And Oil Spill Response. Emergency Response. EPA, Washington D.C., 1999.

51. Galer, K., Makuch, B., Wolska, L., Namieśnik, J., Toksyczne związki organiczne w osadach dennych: Problemy związane z przygotowaniem próbek i analizą. *Chem. Inż. Ekol.* 3, 285, **1997**.
52. Jewett, S.C., Dean T.A., Smith, R.O., Blanchard, A., Exxon Valdez oil spill: impacts and recovery in the soft-bottom benthic community in and adjacent to eelgrass beds. *Mar. Ecol. Progr.* 185, 59, **1999**.
53. Garza-Gil, M.D., Prada-Blanco, A., Vazquez-Rodriguez, M.X., Estimating the short-term economic damages from the Prestige oil spill in the Galician fisheries and tourism. *Ecol. Econ.* 58, 842, **2006**.
54. Hassellöv, I.M., Pre-study of ship wreck assessment and remediation, The Alliance For Global Sustainability, Göteborg, 2007.
55. Payne, J.R., Driskell, W.B., Short, J.W., Larsen, M.L., Long term monitoring for oil in the Exxon Valdez spill region. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 2067, **2008**.
56. Paine, R.T., Ruesink, J.L., Sun, A., Soulanille, E.L., Wonham, M.J., Harley, Ch.D.G., Brumbaugh, D.R., Secord, D.L., Trouble on oiled waters: Lessons from the Exxon Valdez oil spill. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 27, 197, **1996**.
57. Center for American Progress. Oil Spills by the Numbers. The Devastating Consequences of Exxon Valdez and BP Gulf. www.americanprogress.org/issues/2010/04/oil_numbers.html.
58. Monfils, R., Gilbert, T., Nawadra, S., Sunken WWII shipwrecks of the Pacific and East Asia: The need for regional collaboration to address the potential marine pollution threat. *Ocean Coastal. Manag.* 49, 779, **2006**.
59. Nawadra, S., Gilbert, T., Risk of marine spills in the Pacific Islands region and its evolving response arrangements, SPILLCON 2002, Sydney, 2002.
60. Church, R.A., Warren, D.J., The 2004 Deepwrecks Project: Analysis of World War II era shipwrecks in the Gulf of Mexico. *Inter. J. Hist. Archaeol.* 12, 82, **2008**.
61. Church, R.A., Warren, D.J., Irion, J.B., Analysis of deepwater shipwrecks in the Gulf of Mexico artificial reef effect of six World War II shipwrecks. *Oceanography* 22, 50, **2009**.
62. Church, R.A., Warren, D.J., Cullimore, R., Johnston, L., Schroeder, W., Patterson, W., Shirley, T., Kilgour, M., Morris, N., Moore, J., Archaeological and biological analysis of World War II shipwrecks in the Gulf of Mexico: Artificial reef effect in deep water. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. OCS Study MMS 2007-015.

63. Svensson, E., Potential shipwreck pollution in the Baltic Sea. Overview of work in the Baltic Sea states supplement to the report to the Swedish Government: *Vrak som miljöhot*, Göteborg, 2010.
64. Lindström, P., Vrak i Skagerrak. Sammanfattning av kunskaperna kring miljöriskerna med läckande vrak i Skagerrak. Forum Skagerrak II Report. www.forumskagerrak.com/download/533/x/Vrak%20i%20Skagerrak-web.pdf.
65. Idaas K., Norwegian Pollution Control Authority work on shipwrecks. www.iosc.org/papers/01378.pdf.
66. Olejnik, A., Visual identification of underwater objects using a ROV-type vehicle: Graf Zeppelin wreck investigation. *Pol. Marit. Res.* 15, 72, **2008**.
67. Gröner, E., Die Deutschen Kriegsschiffe 1815-1945. Bernard&Graefe Verlag, Koblenz, 1988.
68. www.wilhelmgustloff.com.
69. Jamkowski, M., Duchy z głębin Bałtyku. Strauben, Gustloff, Goya. Świat Książki, Warszawa, 2010.
70. Michel, J.L., Ballard, L.D., The RMS Titanic 1985 Discovery Expedition. IEEE Oceans Conference, 13-16th September 1994, Brest, France.
71. Roach, J.A., Sunken warships and military aircraft. *Mar. Policy* 20, 351, **1996**.
72. www.orzeł.balex.eu.
73. Overfield, M.L., Corrosion on deep gulf shipwrecks of World War II. International Oil Spill Conference, 15-19 May 2005. Miami, USA. www.iosc.org/papers/IOSC%202005%20a377.pdf.
74. Wheeler, A.J., Environmental controls on shipwreck preservation: The Irish context *J. Archaeol. Sci.* 29, 1149, **2002**.
75. Kuroda, T., Takai, R., Kobayashi, Y., Tanaka, Y., Hara, Sh., Corrosion rate of shipwreck structural steels under the sea. OCEANS 2008 – MTS/IEEE Kobe Techno-Ocean, 8-11 April 2008, Kobe, Japan.
76. Regional strategy to address marine pollution from World War II shipwrecks. Thirteenth SPREP Meetings of Officials (Item 7.2.2.1) Majuro, Marshall Islands 21-25 July 2002. (Pub. SPREP). www.sprep.org.
77. Albertson, A., Potentially polluting wrecks warrant further dialog. *Mar. Technol. Soc. J.* 38, 15, **2004**.

78. Meza, M., Relative challenges to oil recovery from wrecks: A comparison of the USS Mississinewa and the SS Jacob Luckenbach. INTERSPILL 2006, 21-23 March 2006, London, UK.
79. www.cmm.pl/inc/img/dziedzictwo/historia_badan_na_Baltyku.pdf
80. Wraki Bałtyku. Poradnik dla nurków (red. Poleszak, S.), Książki Nurkowe Oficyna Wydawnicza. Eliza Poleszak, Gdynia, 2005.
81. www.umgdy.gov.pl.
82. www.ums.gov.pl.
83. Wachowiak, B., Dzieje Szczecina 1806-1945. Szczecin, 1994.
84. www.simplonpc.co.uk/NDL3.html#anchor228081.
85. Benz, W., Historia Trzeciej Rzeszy. TRIO, Warszawa, 2006.
86. Burleigh, M., Trzecia Rzesza. Nowa historia. Książka i wiedza, Warszawa, 2002.
87. www.wlb-stuttgart.de/seekrieg/4310-bilder/stuttgart.jpg.
88. Dzieje Gdyni (red. Wapiński, R.), Wrocław. Warszawa. Kraków, Gdańsk, 1980.
89. Kosiarz, E., Druga wojna światowa na Bałtyku. Wydawnictwo morskie, Gdańsk, 1988.
90. Sawicki, J.K., Polskie Ratownictwo Okrętowe 1951-2001: zarys działalności. Wyższa Szkoła Morska, Gdynia, 2001.
91. Charakterystyka wraku s/s Stuttgart wg dokumentów PRO (materiały archiwalne PRO).
92. Notatka dla Dyrektora Urzędu Morskiego w Gdyni z dnia 13 maja 1950 roku (materiały archiwalne PRO).
93. Dokument z dnia 5 grudnia 1951 roku, dotyczący zapytania o opracowanie dokumentacji technicznej (materiały archiwalne PRO).
94. Oświadczenia nurków z dnia 2 lutego 1955 roku (odpis z dnia 8 września 1955 roku) (materiały archiwalne PRO).
95. Protokół z posiedzenia komisji kasacyjno-wrakowej P.L.O. z dnia 19 lutego 1955 roku (materiały archiwalne PRO).
96. „Stuttgart-statek – szpital będzie wydobyty”, Głos Wybrzeża, 2 sierpnia 1956 (materiały archiwalne PRO).
97. Protokół z dnia 23 sierpnia 1956 roku (materiały archiwalne PRO).
98. Gajewski, L., Jezionek, E., Szeffler K., Weryfikacja fińskiej klasyfikacji zagrożenia środowiska morskiego przez wraki, IM, Gdańsk, 1998.

99. Ocena zagrożeń środowiska w rejonie wraku Stuttgart (raport wstępny), IM, Gdańsk, 1999.
100. Simeonov, V., Wolska, L., Kuczyńska, A., Gurwin, J., Tsakovski, S., Protasowicki, M., Namieśnik, J., Sediment-quality assessment by intelligent data analysis. *Trends Anal. Chem.* 26, 323, **2007**.
101. Wolska, L., Mędrzycka, K., Ocena ekotoksyczności osadów dennych z portów morskich w Gdańsku i Gdyni. *Ochrona Środowiska* 31, 49, **2009**.
102. Wolska, L., Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *J. Chromatogr. A* 959, 173, **2002**.
103. Rawa-Adkonis, M., Oznaczanie analitów z grupy WWA i PCB w próbkach wody. Źródła błędów: identyfikacja i oszacowanie ich wielkości. Rozprawa doktorska. Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2004.
104. Łomniewski, K., Mańkowski, W., Zalewski, J., Morze Bałtyckie. PWN Warszawa, 1975.
105. Kałas, M., Charakterystyka ruchu wody w warstwie przydennej w rejonie zalegania wraku *Stuttgart*. IM, 2011 (nie opublikowane).
106. Glasby, G.P., Szefer, P., Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: overview. *Sci. Total Environ.* 212, 49, **1998**.
107. Wolska, L., Mechlińska, A., Rogowska, J., Namieśnik, J., Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment. *Cr. Rev. Environ. Sci. Technol.* – w druku.
108. Vinas, L., Franco, M.A., Soriano, J.A., Gonzalez, J.J., Pon, J., Albaiges, J., Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. *Environ. Pollut.* 158, 1551, **2010**.
109. Mostafa, A.R., Wade, T.L., Sweet, S.T., Al-Alimi, A.K.A., Barakat, A.O., Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen, *J. Mar. Syst.* 78, 1, **2009**.
110. Xu, J., Yu, Y., Wang, P., Guo, W., Dai, Sh., Sun, H., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. *Chemosphere* 67, 1408, **2007**.

111. Rogowska, J., Wolska, L., Namieśnik, J., Impacts of pollution derived from ship wrecks on the marine environment on the basis of s/s Stuttgart (Polish coast, Europe). *Sci. Total Environ.* 408, 5775, **2010**.
112. Koźmiński, C., Michalska, B., Nidzgorska-Lancewicz, J., Wind. w: Atlas of Climatic Resources and Hazards in Pomerania (red. Koźmiński, C., Michalska, B.), University of Agriculture in Szczecin, Szczecin, 2004.
113. Pikkarainen, A.L., Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves. *Chemosphere* 68, 17, **2007**.
114. Mechlińska, A., Gdaniec-Pietryka, M., Wolska, L., Namieśnik, J., Evolution of models for sorption of PAH and PCB on geosorbents. *Trends Anal. Chem.* 4, 466, **2009**.
115. Konat, J., Kowalewska, G., Polychlorinated biphenyls (PCB) in sediments of the southern Baltic Sea – trends and fate. *Sci. Total Environ.* 280, 1, **2001**.
116. Sapota, G., Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in seawater of the southern Baltic sea. *Desalination* 162, 153, **2004**.
117. Żukowska, B., Pacyna, J., Namieśnik, J., Modelling of migration and fate of selected persistent organic pollutants in the Gulf of Gdansk and the Vistula catchment (Poland): selected results from the EU ELOISE EuroCat Project. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* 62, 467, **2005**.
118. Żmuda, W.A., Woś, J., Wybrane własności fizykochemiczne ciekłych surowców petro-i karbochemicznych oraz metody ich badania. AGH, Kraków, 1995.
119. Szuba, J., Michalik, L., Paliwa ciekłe z węgla. WNT, Warszawa, 1992.
120. Becker, P.W., The Role of Synthetic Fuel In World War II Germany. *Air Space Power J.*, 32, 45, **1981**.
121. Hazardous substances in the Baltic Sea. An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea Baltic Sea Environment Proceedings No. 120B, HELCOM, Helsinki, 2010.
122. Szefer, P., Glasby, G.P., Geldon, J., Renner, R.M., Bjorn, E., Snell, J., Frech, W., Warzocha, J., Heavy-metal pollution of sediments from the Polish exclusive economic zone, southern Baltic Sea. *Environ. Geol.* 57, 847, **2009**.
123. Hendożko, E., Szefer, P., Warzocha, J., Heavy metals in *Macoma balthica* and extractable metals in sediments from the southern Baltic Sea. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 73, 152, **2010**.

124. Beldowski, J., Pempkowiak, J., Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic). *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 72, 370, **2007**.
125. Davutluoglu, O.I., Seckin, G., Ersu, C.B., Yilmaz, T., Sari, B., Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *J. Environ. Manage.* 92, 2250, **2011**.
126. Osuji, L.C., Onojake, Ch.M., Trace heavy metals associated with crude oil: A case study of Ebocha-8 oil-spill-polluted site in Niger Delta, Nigeria. *Chem. Biodivers.* 1(11), 1708, **2004**.
127. Prego, R., Zinc concentration in the water column influenced by the oil spill in the vicinity of the *Prestige* shipwreck. *Ciencias Marinas* 29(1), 103, **2003**.
128. Williams, R.H., Larson, E.D., A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal. *Energy Sustainable Dev.* 4, 103, **2003**.
129. Szefer, P., Glasby, G.P., Pempkowiak, J., Kaliszan, R., Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *Chem. Geol.* 120, 111, **1995**.
130. Belzunce Segarra M.J., Szefer, P., Wilson, M.J., Bacon, J., Bolałek, J., Chemical forms and distribution of heavy metals in core sediments from the Gdansk Basin, Baltic Sea. *Polish J. Environ. Stud.* 16, 505, **2007**.
131. Renner, R.M., Glasby, G.P., Szefer, P., Endmember analysis of heavy-metal pollution in surficial sediments from the Gulf of Gdansk and the southern Baltic Sea of Poland. *Appl. Geochem.* 13, 313, **1998**.
132. Vallius, H., Heavy metal distribution in the modern soft surface sediments off the Finnish coast of the Gulf of Finland. *Baltica* 22, 65, **2009**.
133. Yu, Ch., Xu, Sh., Gang, M., Chen, G., Zhou, L., Molybdenum pollution and speciation in Nver River sediments impacted with Mo mining activities in western Liaoning, northeast China. *Int. J. Environ. Res.* 5(1), 205, **2011**.
134. Szefer, P. Metal, metalloids and radionuclides in the Baltic ecosystems. Elsevier, Amsterdam, 2002.
135. Beldowski, J., Miotk, M., Pempkowiak, J., Mercury fluxes through the sediment water interface and bioavailability of mercury in southern Baltic Sea sediments. *Oceanologia* 51(2), 263, **2009**.
136. Persoone, G., Marsalek, B., Blinova, I., Törökne, A., Zarina, D., Manusadzianas, L., Nalecz-Jawecki, G., Tofan, L., Stepanova, N., Tothova, L., Kolar, B., A practical and

- user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environ Toxicol.* 18(6), 395, **2003**.
137. Witt, G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 4-12, 237, **1995**.
 138. Kowalewska, G., Konat, J., Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the southern Baltic Sea. *Oceanologia* 1, 83, **1997**.
 139. Pazdro, K., Persistent Organic Pollutants in Sediments from the Gulf of Gdansk. *Ann. Set Environ. Prot.* 6, 63, **2004**
 140. Dole-Olivier, M.J., Galassi, D.M.P., Marmonier, P., Creuze des Chatelliers, M., The biology and ecology of lotic microcrustaceans. *Freshwater Biol.* 44, 63, **2000**.
 141. Rogowska J., Kudłak B., Wolska L, Namieśnik J., Toxicity measurement – fully applicable tool for identification of environmental threat. *J. Environ. Monit.* – w recenzji.
 142. Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 133, 71, **2005**.
 143. Boyd, D.R., Sharma, N.D., Hemenstall, F., Kennedy, F.A., Malone, J.F., Allen, Ch.C.R., Resnick, S.M., Gibson, D.T., *Bis-cis*-dihydrodiols: A new class of metabolites resulting from biphenyl dioxygenase-catalyzed sequential asymmetric *cis*-dihydroxylation of polycyclic arenes and heteroarenes. *J. Org. Chem.* 64, 4005, **1999**.
 144. Pashin, Yu.V., Bakhitowa, L.M. Mutagenic and Carcinogenic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Health Perspect.* 30, 185-189, **1979**.
 145. Rust, A.J., Burgess, R.M., Brownawell, B.J., McElroy, A.E., Relationship between metabolism and bioaccumulation of benzo[*a*]pyrene in benthic invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2587, **2004**.
 146. Leitgib, L., Kalman, J., Gruiz, K., Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites. *Chemosphere* 66, 428, **2007**.
 147. Bu, Q.W., Zhang, Z.H., Lu, S., He, F.P., Vertical distribution and environmental significance of PAHs in soil profiles in Beijing, China. *Environ. Geochem. Health* 31, 119, **2009**.
 148. Kudłak, B., Wolska, L. Namieśnik, J., Determination of EC50 toxicity data of selected heavy metals toward *Heterocypris incongruens* and their comparison to “direct-contact” and microbiotests. *Environ. Monit. Assess.* 174, 509, **2011**.

149. Evangelou, M.W.H., Kutschinski-Klöss, S., Ebel, M., Schaeffer, A., Potential of *Borago officinalis*, *Sinapis alba* L. and *Phacelia boratus* for phytoextraction of Cd and Pb from soil. *Water Air Soil Pollut.* 182, 407-416, **2007**.
150. Garcia-Lorenzo, M.L., Martinez-Sanchez, M.J., Perez-Sirvent, C., Molina, J., Ecotoxicological evaluation for the screening of areas polluted by mining activities. *Ecotoxicol.* 18, 1077, **2009**.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje

Rogowska J., Kudłak B., Wolska L., Namieśnik J., Toxicity measurement – fully applicable tool for identification of environmental threat. *J. Environ. Monit.* – w recenzji.

Wolska L., Mechlińska A., **Rogowska J.**, Namieśnik J., Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment. *Cr. Rev. Environ. Sci. Technol.* – w druku.

Rogowska J., Wolska L., Namieśnik J., Impacts of Pollution derived from Ship Wrecks on the Marine Environment on the basis of s/s *Stuttgart* (Polish coast, Europe). *Sci. Total Environ.* 408, 5775, **2010**.

Rogowska J., Namieśnik J., Environmental implications of oil spills from shipping accidents. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 206, 95, **2010**.

Rogowska J., Namieśnik J., Ocena ryzyka zanieczyszczenia środowiska morskiego przez substancje pochodzące z wraków – problemy analityczne. *Analityka* 3, 52, **2009**.

Rogowska J., Namieśnik J., Wraki jako źródło zanieczyszczenia środowiska morskiego. *Inżynieria Morska i Geotechnika* 1, 3, **2009**.

Rozdziały w książkach

Rogowska J., Mechlińska A., Wolska L., Namieśnik J., Analytics of PAHs and PCBs in sediments and water, *Encyclopedia of Environmental Management*, Jorgensen S.E.J. [Ed], Taylor & Francis, New York, USA – w druku.

Rogowska J., Namieśnik J., Environmental risk assessment of WW II shipwreck pollution, *Water treatment and pollution prevention: Advances in research*, Sharma S.K., Sanghi R., [Eds], Springer, London, UK – w druku.

Postery

Rogowska J., Kudłak B., Wolska L., Mechlińska A., Namieśnik J., Wpływ zanieczyszczeń pochodzących z wraków na jakość środowiska morskiego (na przykładzie wraku s/s

Stuttgart). Materiały VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, s. 376.

Mechlińska A., Wolska L., **Rogowska J.**, Namieśnik J., Oznaczanie analitów z grupy polichrowanych bifenyli w próbkach osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego. Materiały VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, s. 194.

Wystąpienia ustne i komunikaty

Wolska L., Mechlińska A., **Rogowska J.**, Namieśnik J., Źródła emisji i drogi transportu w środowisku związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli. Materiały VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej 04-09.07.2010, Kraków, s. 276.

Rogowska J., Wpływ wraków na środowisko na przykładzie wraku *s/s Stuttgart*. Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 27-28.09.2010, s. 48.

Rogowska J., Wpływ wraków na środowisko na przykładzie wraku *s/s Stuttgart*. Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 21-22.09.2009, s. 40.

Rogowska J., Oddziaływanie wraków na ekosystemy Morza Bałtyckiego na przykładzie wraku *s/s Stuttgart*. Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 22-23.09.2008, s. 32.

Granty

Wykonawca – Grant własny: *Opracowanie metodyki badań dotyczących wpływu warunków na środowisko na przykładzie wraku s/s Stuttgart (4221/B/T02/2009/37)*. Kierownik: prof. dr hab. inż. J. Namieśnik.

Stypendia

Stypendium z programu *Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii* (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09) przyznane na rok akademicki 2009/2010 i 2010/2011.

Stypendium z programu *Mistrz* (Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej) przyznane na rok 2010.

Stypendium naukowe Politechniki Gdańskiej przyznane na rok akademicki 2010/2011.

ZAŁĄCZNIK 1

Tabela 1. Oznaczone zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów powierzchniowych

| Analit | Stężenie analitu [µg/g s.m.] | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|------------|-------------|-------------|----------------------------|---------------------------|-------------|-------------|
| | C1 | U | C2 | U | C3 | U | C4 | U | C5 | U | C6 | U | C7 | U | C8 | U |
| Naftalen | 12,47 | 0,77 | 5,76 | 0,36 | 4,94 | 0,31 | 10,34 | 0,64 | 29,9 | 1,9 | 4,26 | 0,26 | 654 | 20 | 2,78 | 0,17 |
| Acenaftylen | 0,102 | 0,011 | 0,0475 | 0,0052 | 0,0373 | 0,0041 | 0,0482 | 0,0053 | 0,732 | 0,081 | 0,0132 | 0,0015 | 515 | 26 | 0,0196 | 0,0022 |
| Acenaften | 4,06 | 0,57 | 0,78 | 0,11 | 1,37 | 0,19 | 0,623 | 0,087 | 4,27 | 0,60 | 0,590 | 0,083 | 109,3x10 ² | 4,4x10 ² | 0,203 | 0,028 |
| Fluoren | 4,89 | 0,49 | 0,901 | 0,090 | 1,69 | 0,17 | 0,502 | 0,050 | 5,17 | 0,52 | 0,463 | 0,046 | 118,8x10 ² | 7,1 x10 ² | 0,192 | 0,019 |
| Fenantren | 21,7 | 2,8 | 2,78 | 0,36 | 5,16 | 0,67 | 2,50 | 0,33 | 4,88 | 0,63 | 0,443 | 0,058 | 136,9x10 ² | 8,2 x10 ² | 0,583 | 0,076 |
| Antracen | 6,37 | 0,50 | 0,752 | 0,059 | 1,40 | 0,11 | 0,623 | 0,049 | 4,35 | 0,34 | 0,179 | 0,014 | 34,3x10 ² | 2,1 x10 ² | 0,528 | 0,042 |
| Fluoranten | 19,2 | 1,5 | 5,13 | 0,41 | 4,17 | 0,33 | 7,28 | 0,58 | 4,85 | 0,38 | 0,673 | 0,053 | 92,9x10 ² | 4,6 x10 ² | 2,45 | 0,19 |
| Piren | 13,2 | 1,0 | 3,87 | 0,30 | 3,01 | 0,23 | 5,49 | 0,42 | 4,67 | 0,36 | 0,517 | 0,040 | 66,8x10 ² | 3,3 x10 ² | 1,83 | 0,14 |
| Benzo[a]antracen | 15,68 | 0,94 | 5,12 | 0,31 | 4,61 | 0,28 | 8,03 | 0,48 | 6,32 | 0,38 | 0,677 | 0,041 | 56,9 x10 ² | 2,3 x10 ² | 2,99 | 0,18 |
| Chryzen | 10,6 | 1,0 | 3,46 | 0,34 | 3,00 | 0,30 | 4,70 | 0,47 | 4,34 | 0,43 | 0,561 | 0,056 | 44,3 x10 ² | 1,3 x10 ² | 2,22 | 0,22 |
| Benzo[b]fluoranten | 22,6 | 3,6 | 8,2 | 1,3 | 7,6 | 1,2 | 14,3 | 2,3 | 8,0 | 1,3 | 1,38 | 0,22 | 22,7 x10 ² | 2,7 x10 ² | 4,86 | 0,78 |
| Benzo[k]fluoranten | 5,30 | 0,40 | 1,99 | 0,15 | 1,47 | 0,11 | 2,39 | 0,18 | 3,96 | 0,30 | 0,418 | 0,032 | 1726 | 86 | 0,912 | 0,069 |
| Benzo[a]piren | 9,8 | 1,2 | 3,72 | 0,45 | 3,35 | 0,40 | 6,39 | 0,77 | 6,22 | 0,75 | 0,539 | 0,065 | 20,7 x10 ² | 1,4x10 ² | 2,12 | 0,25 |
| Indeno[1,2,3cd]piren | 6,20 | 0,87 | 1,93 | 0,27 | 1,68 | 0,24 | 3,43 | 0,48 | 8,7 | 1,2 | 0,414 | 0,058 | 759 | 83 | 1,08 | 0,15 |
| Dibenzo[a,h]antracen | 1,84 | 0,26 | 0,464 | 0,065 | 0,428 | 0,060 | 0,089 | 0,012 | 2,40 | 0,34 | 0,081 | 0,011 | 449 | 45 | 0,262 | 0,037 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 4,92 | 0,64 | 1,52 | 0,20 | 1,35 | 0,18 | 2,67 | 0,35 | 4,03 | 0,52 | 0,334 | 0,043 | 607 | 36 | 0,78 | 0,10 |
| ΣWWA | 158,9 | 5,5 | 46,4 | 1,7 | 45,3 | 1,6 | 69,4 | 2,8 | 102,7 | 3,1 | 11,5 | 1,1 | 751 x10² | 41 x10² | 24 | 2 |
| Analit | C9 | U | C10 | U | C11 | U | C12 | U | C13 | U | C14 | U | C15 | U | C16 | U |
| Naftalen | 1,060 | 0,074 | 2,31 | 0,16 | 0,182 | 0,013 | 72,5 | 2,2 | 11,35 | 0,34 | 0,671 | 0,047 | 1,52 | 0,11 | 0,323 | 0,023 |
| Acenaftylen | 0,0411 | 0,0045 | 0,0117 | 0,0013 | <MQL | - | 0,245 | 0,037 | 0,210 | 0,031 | <MQL | - | 0,0189 | 0,0021 | <MQL | - |
| Acenaften | 0,107 | 0,015 | 0,089 | 0,012 | 0,0252 | 0,0035 | 14,83 | 0,59 | 5,29 | 0,21 | 0,0328 | 0,0046 | 0,260 | 0,039 | 0,0230 | 0,0032 |
| Fluoren | 0,291 | 0,044 | 0,0517 | 0,0052 | 0,0313 | 0,0031 | 21,6 | 1,3 | 3,80 | 0,57 | 0,0413 | 0,0041 | 0,112 | 0,011 | 0,0310 | 0,0031 |
| Fenantren | 0,92 | 0,14 | 0,089 | 0,012 | 0,089 | 0,012 | 47,8 | 2,9 | 11,54 | 0,69 | 0,126 | 0,016 | 0,277 | 0,042 | 0,145 | 0,022 |
| Antracen | 3,73 | 0,22 | 0,0551 | 0,0044 | 0,172 | 0,024 | 8,81 | 0,53 | 5,59 | 0,34 | 0,0291 | 0,0023 | 0,243 | 0,034 | 0,0783 | 0,0063 |
| Fluoranten | 11,23 | 0,56 | 1,17 | 0,16 | 0,460 | 0,064 | 36,3 | 1,8 | 35,3 | 1,8 | 0,339 | 0,048 | 2,76 | 0,39 | 1,19 | 0,17 |
| Piren | 7,71 | 0,39 | 0,720 | 0,094 | 0,264 | 0,034 | 28,5 | 1,4 | 28,2 | 1,4 | 0,216 | 0,028 | 1,72 | 0,22 | 0,77 | 0,10 |
| Benzo[a]antracen | 13,16 | 0,53 | 0,88 | 0,10 | 0,262 | 0,029 | 27,7 | 1,1 | 39,6 | 1,6 | 0,241 | 0,027 | 2,47 | 0,27 | 0,98 | 0,11 |
| Chryzen | 8,41 | 0,25 | 0,666 | 0,067 | 0,238 | 0,024 | 14,69 | 0,44 | 21,43 | 0,64 | 0,162 | 0,016 | 1,50 | 0,15 | 0,655 | 0,065 |
| Benzo[b]fluoranten | 11,2 | 1,3 | 0,899 | 0,090 | 0,271 | 0,027 | 19,2 | 2,3 | 29,8 | 3,6 | 0,290 | 0,029 | 2,27 | 0,23 | 1,08 | 0,11 |
| Benzo[k]fluoranten | 4,68 | 0,23 | 0,454 | 0,041 | 0,150 | 0,013 | 7,82 | 0,39 | 10,91 | 0,55 | 0,122 | 0,010 | 0,925 | 0,083 | 0,411 | 0,037 |
| Benzo[a]piren | 7,72 | 0,54 | 0,617 | 0,056 | 0,215 | 0,019 | 13,19 | 0,92 | 20,1 | 1,4 | 0,176 | 0,016 | 1,38 | 0,12 | 0,590 | 0,053 |
| Indeno[1,2,3cd]piren | 4,59 | 0,51 | 0,426 | 0,051 | 0,134 | 0,019 | 7,33 | 0,81 | 12,1 | 1,3 | 0,187 | 0,022 | 0,91 | 0,11 | 0,471 | 0,057 |
| Dibenzo[a,h]antracen | 1,518 | 0,18 | 0,141 | 0,020 | 0,0380 | 0,0053 | 2,50 | 0,30 | 5,28 | 0,53 | 0,0579 | 0,0081 | 0,328 | 0,039 | 0,155 | 0,019 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 3,249 | 0,39 | 0,301 | 0,036 | 0,111 | 0,014 | 5,32 | 0,32 | 8,56 | 0,51 | 0,149 | 0,018 | 0,696 | 0,083 | 0,384 | 0,046 |
| ΣWWA | 79,6 | 5,4 | 8,88 | 0,91 | 2,64 | 0,30 | 328 | 17 | 249 | 16 | 2,84 | 0,30 | 17,4 | 1,9 | 7,29 | 0,82 |

Tabela 1. c.d.

| Analit | C17 | U | C18 | U | C19 | U | C20 | U | W1 | U | W2 | U | W3 | U | W4 | U |
|----------------------|-------------|-------------|----------------------------|---------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|-------------|------------|
| Naftalen | 0,298 | 0,021 | 555 | 17 | 0,330 | 0,023 | 4,49 | 0,13 | 2,36 | 0,15 | 77,8 | 4,8 | 14,90 | 0,92 | 3,92 | 0,24 |
| Acenaftylen | <MQL | – | 173,4 | 8,7 | 0,0371 | 0,0041 | 0,0180 | 0,0020 | 0,0303 | 0,0033 | 1,70 | 0,1870 | 0,0917 | 0,0101 | 0,0262 | 0,0029 |
| Acenaften | 0,0169 | 0,0024 | 485 | 19 | 0,127 | 0,019 | 0,306 | 0,046 | 0,154 | 0,022 | 8,7 | 1,2 | 3,67 | 0,51 | 0,449 | 0,063 |
| Fluoren | 0,0289 | 0,0029 | 864 | 52 | 0,124 | 0,012 | 0,356 | 0,053 | 0,156 | 0,016 | 9,32 | 0,93 | 5,62 | 0,56 | 0,473 | 0,047 |
| Fenantren | 0,099 | 0,013 | 21,17x10 ² | 1,3x10 ² | 1,53 | 0,23 | 0,68 | 0,10 | 0,339 | 0,044 | 8,48 | 1,1 | 15,8 | 2,1 | 2,18 | 0,28 |
| Antracen | 0,0909 | 0,0073 | 551 | 33 | 0,631 | 0,088 | 0,651 | 0,096 | 1,49 | 0,12 | 7,46 | 0,59 | 7,66 | 0,61 | 0,757 | 0,060 |
| Fluoranten | 0,73 | 0,10 | 1189 | 59 | 10,28 | 0,51 | 4,27 | 0,21 | 3,80 | 0,30 | 9,08 | 0,72 | 11,72 | 0,93 | 3,98 | 0,31 |
| Piren | 0,492 | 0,064 | 862 | 43 | 6,60 | 0,33 | 2,64 | 0,13 | 2,80 | 0,22 | 9,29 | 0,72 | 8,17 | 0,63 | 2,98 | 0,23 |
| Benzo[a]antracen | 0,671 | 0,074 | 362 | 14 | 9,55 | 0,38 | 3,02 | 0,33 | 5,43 | 0,33 | 11,63 | 0,70 | 11,11 | 0,67 | 3,77 | 0,23 |
| Chryzen | 0,456 | 0,046 | 361 | 11 | 5,58 | 0,17 | 2,19 | 0,22 | 3,82 | 0,38 | 7,62 | 0,75 | 7,99 | 0,79 | 2,70 | 0,27 |
| Benzo[b]fluoranten | 0,843 | 0,084 | 272 | 33 | 7,17 | 0,86 | 2,90 | 0,29 | 8,5 | 1,4 | 16 | 2,6 | 14,5 | 2,3 | 5,40 | 0,86 |
| Benzo[k]fluoranten | 0,338 | 0,030 | 138,4 | 6,9 | 2,581 | 0,232 | 1,014 | 0,091 | 1,87 | 0,14 | 5,39 | 0,41 | 3,07 | 0,23 | 1,34 | 0,10 |
| Benzo[a]piren | 0,436 | 0,039 | 235 | 16 | 4,67 | 0,33 | 1,28 | 0,12 | 4,01 | 0,48 | 10,5 | 1,3 | 6,30 | 0,76 | 2,36 | 0,28 |
| Indeno[1,2,3cd]piren | 0,401 | 0,048 | 103 | 11 | 2,67 | 0,29 | 1,01 | 0,12 | 1,86 | 0,26 | 12,6 | 1,8 | 3,06 | 0,43 | 1,07 | 0,15 |
| Dibenzo[a,h]antracen | 0,136 | 0,016 | 20,3 | 2,0 | 1,097 | 0,13 | 0,370 | 0,044 | 0,371 | 0,052 | 4,20 | 0,59 | 0,79 | 0,11 | 0,284 | 0,040 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,336 | 0,040 | 84,1 | 5,0 | 1,952 | 0,23 | 0,835 | 0,10 | 1,25 | 0,16 | 6,87 | 0,89 | 2,30 | 0,30 | 0,85 | 0,11 |
| ΣWWA | 5,37 | 0,59 | 83,7x10² | 4,6x10² | 54,9 | 3,8 | 26,0 | 2,1 | 38,2 | 1,6 | 206,7 | 6,5 | 116,8 | 3,8 | 32,5 | 1,1 |

Tabela 2. Oznaczone zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych z rdzeni WR1-WR9

| Analit | Stężenie analitu [µg/g s.m.] | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|------------------------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|---|---------|---|
| | 0-20 | U | 20-40 | U | 40-60 | U | 60-80 | U | 80-120 | U | 120-160 | U | 160-220 | U | 220-280 | U |
| Naftalen | 24,6 | 1,6 | 6,73 | 0,44 | 2,72 | 0,18 | 3,13 | 0,21 | 2,23 | 0,15 | 1,166 | 0,077 | | | | |
| Acenaftylen | 0,0432 | 0,0048 | <MQL | – | 0,0139 | 0,0015 | <MQL | – | <MQL | – | 0,0272 | 0,0030 | | | | |
| Acenaften | 0,77 | 0,11 | 0,543 | 0,076 | 0,81 | 0,11 | 0,88 | 0,12 | 0,94 | 0,13 | 0,642 | 0,090 | | | | |
| Fluoren | 1,26 | 0,13 | 0,656 | 0,066 | 0,691 | 0,069 | 0,759 | 0,076 | 0,599 | 0,060 | 0,249 | 0,025 | | | | |
| Fenantren | 0,92 | 0,12 | 0,611 | 0,079 | 0,322 | 0,042 | 0,349 | 0,045 | 0,512 | 0,067 | <MQL | – | | | | |
| Antracen | 0,189 | 0,015 | 0,137 | 0,011 | 0,0502 | 0,0040 | 0,0373 | 0,0029 | 0,1035 | 0,0082 | <MQL | – | | | | |
| Fluoranten | 2,81 | 0,22 | 0,424 | 0,033 | 0,165 | 0,013 | 0,0337 | 0,0027 | 0,0515 | 0,0041 | <MQL | – | | | | |
| Piren | 0,716 | 0,055 | 0,302 | 0,023 | 0,132 | 0,010 | 0,0249 | 0,0019 | 0,0357 | 0,0027 | <MQL | – | | | | |
| Benzo[a]antracen | 1,284 | 0,077 | 0,292 | 0,018 | 0,0634 | 0,0038 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Chryzen | 0,677 | 0,067 | 0,327 | 0,032 | 0,112 | 0,011 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Benzo[b]fluoranten | 0,552 | 0,088 | 0,547 | 0,088 | 0,280 | 0,045 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Benzo[k]fluoranten | 0,552 | 0,042 | 0,1190 | 0,0090 | 0,0464 | 0,0035 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Benzo[a]piren | 0,511 | 0,061 | 0,183 | 0,022 | 0,0670 | 0,0080 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Indeno[1,2,3cd]piren | 0,374 | 0,052 | 0,088 | 0,012 | 0,0549 | 0,0077 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Dibenzo[a,h]antracen | 0,089 | 0,013 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,390 | 0,051 | 0,084 | 0,011 | 0,0616 | 0,0080 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| ΣWWA | 35,7 | 2,7 | 11,04 | 0,92 | 5,59 | 0,52 | 5,21 | 0,46 | 4,48 | 0,42 | 2,08 | 0,19 | | | | |

Tabela 2. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------|------------|-------------|------------|--------------|--------------|-------------|-------------|---------|--|--|
| Naftalen | WR2 | 42,1 | 2,8 | 133,1 | 8,8 | 21,7 | 1,4 | 5,05 | 0,33 | 6,65 | 0,44 | 0,367 | 0,024 | 1,68 | 0,11 | | |
| Acenaftylen | | 1,39 | 0,15 | 0,541 | 0,060 | 0,294 | 0,032 | 0,253 | 0,028 | 0,0344 | 0,0038 | 0,0148 | 0,0016 | <MQL | – | | |
| Acenaften | | 4,61 | 0,60 | 23,6 | 3,1 | 3,86 | 0,50 | 0,82 | 0,11 | 0,529 | 0,069 | 0,028 | 0,0036 | 0,176 | 0,023 | | |
| Fluoren | | 6,60 | 0,66 | 78,3 | 7,8 | 14,9 | 1,5 | 1,27 | 0,13 | 1,83 | 0,18 | 0,0182 | 0,0018 | 0,220 | 0,022 | | |
| Fenantren | | 7,8 | 1,0 | 108 | 14 | 17,2 | 2,2 | 1,32 | 0,17 | 1,64 | 0,21 | 0,0183 | 0,0024 | 0,115 | 0,015 | | |
| Antracen | | 7,45 | 0,59 | 6,08 | 0,48 | 3,89 | 0,31 | 0,576 | 0,046 | 0,133 | 0,011 | 0,0493 | 0,0039 | 0,0427 | 0,0034 | | |
| Fluoranten | | 7,67 | 0,61 | 44,0 | 3,5 | 22,3 | 1,8 | 1,30 | 0,10 | 1,59 | 0,13 | 0,0414 | 0,0033 | <MQL | – | | |
| Piren | | 7,50 | 0,49 | 8,74 | 0,57 | 5,71 | 0,37 | 1,199 | 0,078 | 0,375 | 0,024 | 0,0377 | 0,0025 | 0,01148 | 0,00075 | | |
| Benzo[a]antracen | | 8,11 | 0,49 | 8,65 | 0,52 | 7,44 | 0,45 | 1,159 | 0,070 | 0,407 | 0,024 | 0,0825 | 0,0050 | <MQL | – | | |
| Chryzen | | 5,77 | 0,57 | 4,35 | 0,43 | 3,66 | 0,36 | 1,05 | 0,10 | 0,252 | 0,025 | 0,0292 | 0,0029 | <MQL | – | | |
| Benzo[b]fluoranten | | 11,9 | 1,9 | 2,78 | 0,44 | 3,11 | 0,50 | 1,26 | 0,20 | 0,242 | 0,039 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| Benzo[k]fluoranten | | 5,00 | 0,38 | 2,78 | 0,21 | 3,11 | 0,24 | 0,646 | 0,049 | 0,242 | 0,018 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| Benzo[a]piren | | 7,99 | 0,96 | 2,39 | 0,29 | 2,56 | 0,31 | 0,799 | 0,096 | 0,330 | 0,040 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | 10,1 | 1,4 | 1,78 | 0,25 | 1,86 | 0,26 | 0,81 | 0,11 | 0,159 | 0,022 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| Dibenzo[a,h]antracen | | 3,32 | 0,46 | 0,484 | 0,068 | 0,475 | 0,067 | 0,235 | 0,033 | 0,0574 | 0,0080 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| Benzo[g,h,i]perylene | 6,41 | 0,83 | 1,42 | 0,18 | 1,61 | 0,21 | 0,621 | 0,081 | 0,0763 | 0,0099 | <MQL | – | <MQL | – | | | |
| ΣWWA | 144 | 14 | 427 | 41 | 114 | 11 | 18,4 | 1,7 | 14,5 | 1,3 | 0,686 | 0,051 | 2,25 | 0,17 | | | |
| Naftalen | WR3 | 21,0 | 1,4 | 100,5 | 6,6 | 355 | 23 | 116,4 | 7,7 | 36,6 | 2,4 | 102,4 | 6,8 | 54,1 | 3,6 | | |
| Acenaftylen | | 0,336 | 0,037 | 1,45 | 0,16 | 1,41 | 0,16 | 0,676 | 0,074 | 0,459 | 0,050 | 0,302 | 0,033 | 0,254 | 0,028 | | |
| Acenaften | | 7,9 | 1,1 | 148 | 21 | 73,4 | 10 | 16,8 | 2,4 | 1,57 | 0,22 | 5,79 | 0,81 | 4,58 | 0,64 | | |
| Fluoren | | 19,4 | 1,9 | 270 | 27 | 104 | 10 | 249 | 25 | 1,85 | 0,19 | 18,8 | 1,9 | 13,2 | 1,3 | | |
| Fenantren | | 20,7 | 2,7 | 248 | 32 | 306 | 40 | 83 | 11 | 1,95 | 0,25 | 28,4 | 3,7 | 18,8 | 2,4 | | |
| Antracen | | 2,81 | 0,22 | 11,09 | 0,88 | 11,79 | 0,93 | 4,40 | 0,35 | 0,873 | 0,069 | 1,76 | 0,14 | 1,38 | 0,11 | | |
| Fluoranten | | 45,6 | 3,6 | 256 | 20 | 248 | 20 | 76,7 | 6,1 | 1,92 | 0,15 | 36,0 | 2,8 | 12,4 | 1,0 | | |
| Piren | | 10,48 | 0,81 | 64,8 | 5,0 | 52,6 | 4,1 | 17,9 | 1,4 | 1,94 | 0,15 | 8,34 | 0,64 | 5,58 | 0,36 | | |
| Benzo[a]antracen | | 15,66 | 0,94 | 78,4 | 4,7 | 50,0 | 3,0 | 21,8 | 1,3 | 2,54 | 0,15 | 11,59 | 0,70 | 7,18 | 0,43 | | |
| Chryzen | | 7,23 | 0,72 | 23,5 | 2,3 | 18,0 | 1,8 | 8,66 | 0,86 | 1,59 | 0,16 | 5,52 | 0,55 | 3,68 | 0,36 | | |
| Benzo[b]fluoranten | | 5,89 | 0,94 | 15,2 | 2,4 | 19,2 | 3,1 | 7,50 | 1,2 | 3,06 | 0,49 | 4,82 | 0,77 | 3,60 | 0,58 | | |
| Benzo[k]fluoranten | | 5,89 | 0,45 | 15,2 | 1,2 | 19,2 | 1,5 | 7,50 | 0,57 | 1,243 | 0,094 | 4,82 | 0,37 | 3,60 | 0,27 | | |
| Benzo[a]piren | | 4,83 | 0,58 | 9,5 | 1,1 | 15,4 | 1,8 | 7,05 | 0,85 | 2,31 | 0,28 | 4,13 | 0,50 | 3,10 | 0,37 | | |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | 2,73 | 0,38 | 4,37 | 0,61 | 8,4 | 1,2 | 0,672 | 0,094 | 3,15 | 0,44 | 2,40 | 0,34 | 1,81 | 0,25 | | |
| Dibenzo[a,h]antracen | | 0,89 | 0,12 | 1,57 | 0,22 | 1,86 | 0,26 | 0,96 | 0,13 | 0,97 | 0,14 | 0,448 | 0,063 | 0,409 | 0,057 | | |
| Benzo[g,h,i]perylene | 2,77 | 0,36 | 3,76 | 0,49 | 7,05 | 0,92 | 3,77 | 0,49 | 1,77 | 0,23 | 2,00 | 0,26 | 1,55 | 0,20 | | | |
| ΣWWA | 174 | 16 | 12,5x10² | 1,3x10² | 12,9x10² | 1,2x10² | 622 | 59 | 63,8 | 5,5 | 238 | 20 | 135 | 12 | | | |

Tabela 2. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|
| Naftalen | WR4 | 200 | 13 | 346 | 23 | 130,2 | 8,6 | 56,4 | 3,7 | 17,5 | 1,2 | 7,96 | 0,53 | 11,18 | 0,74 | | |
| Acenaftylen | | 0,984 | 0,11 | 0,355 | 0,039 | 0,323 | 0,036 | 0,251 | 0,028 | 0,116 | 0,013 | 0,643 | 0,071 | 0,0634 | 0,0070 | | |
| Acenaften | | 31,4 | 4,4 | 14,8 | 2,1 | 6,34 | 0,89 | 4,34 | 0,61 | 1,75 | 0,25 | 3,40 | 0,48 | 0,85 | 0,12 | | |
| Fluoren | | 72,5 | 7,3 | 39,3 | 3,9 | 24,9 | 2,5 | 12,8 | 1,3 | 6,18 | 0,62 | 3,91 | 0,39 | 2,63 | 0,26 | | |
| Fenantren | | 106 | 14 | 42,3 | 5,5 | 39,4 | 5,1 | 18,8 | 2,4 | 10,6 | 1,4 | 2,45 | 0,32 | 3,25 | 0,42 | | |
| Antracen | | 13,2 | 1,0 | 1,83 | 0,14 | 1,88 | 0,15 | 2,40 | 0,19 | 1,22 | 0,10 | 0,568 | 0,045 | 0,370 | 0,029 | | |
| Fluoranten | | 87,4 | 6,9 | 22,9 | 1,8 | 38,0 | 3,0 | 23,4 | 1,8 | 12,8 | 1,0 | 0,737 | 0,058 | 3,97 | 0,31 | | |
| Piren | | 19,6 | 1,5 | 5,37 | 0,41 | 9,06 | 0,70 | 5,54 | 0,43 | 3,14 | 0,24 | 0,656 | 0,051 | 0,968 | 0,075 | | |
| Benzo[a]antracen | | 23,8 | 1,4 | 9,30 | 0,56 | 17,5 | 1,1 | 7,91 | 0,47 | 4,14 | 0,25 | 0,286 | 0,017 | 1,337 | 0,080 | | |
| Chryzen | | 10,9 | 1,1 | 4,17 | 0,41 | 8,12 | 0,80 | 3,67 | 0,36 | 2,00 | 0,20 | 0,212 | 0,021 | 0,68 | 0,067 | | |
| Benzo[b]fluoranten | | 7,1 | 1,1 | 4,96 | 0,79 | 7,8 | 1,2 | 3,38 | 0,54 | 1,55 | 0,25 | 0,332 | 0,053 | 0,559 | 0,089 | | |
| Benzo[k]fluoranten | | 7,13 | 0,54 | 4,96 | 0,38 | 7,76 | 0,59 | 3,38 | 0,26 | 1,55 | 0,12 | 0,214 | 0,016 | 0,559 | 0,042 | | |
| Benzo[a]piren | | 6,33 | 0,76 | 3,82 | 0,46 | 6,43 | 0,77 | 2,69 | 0,32 | 1,48 | 0,18 | 0,225 | 0,027 | 0,406 | 0,049 | | |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | 1,54 | 0,22 | 1,94 | 0,27 | 5,68 | 0,80 | 2,00 | 0,28 | 1,08 | 0,15 | 0,399 | 0,056 | 0,294 | 0,041 | | |
| Dibenzo[a,h]antracen | | 0,96 | 0,13 | 0,485 | 0,068 | 1,46 | 0,20 | 0,429 | 0,060 | 0,223 | 0,031 | 0,0678 | 0,0095 | 0,076 | 0,011 | | |
| Benzo[g,h,i]perylene | 2,86 | 0,37 | 1,94 | 0,25 | 4,92 | 0,64 | 1,66 | 0,22 | 0,929 | 0,12 | 0,216 | 0,028 | 0,257 | 0,033 | | | |
| ΣWWA | 592 | 54 | 504 | 40 | 310 | 27 | 149 | 13 | 66,3 | 6,1 | 22,3 | 2,2 | 27,4 | 2,4 | | | |
| Naftalen | WR5 | 0,191 | 0,013 | 0,361 | 0,025 | 0,1182 | 0,0083 | 0,0673 | 0,0047 | 0,1070 | 0,0075 | 0,329 | 0,023 | 0,204 | 0,014 | 0,918 | 0,064 |
| Acenaftylen | | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Acenaften | | <MQL | – | 0,0115 | 0,0016 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0159 | 0,0022 | 0,108 | 0,015 |
| Fluoren | | 0,0274 | 0,0027 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0186 | 0,0019 | 0,033588 | 0,0034 |
| Fenantren | | 0,0346 | 0,0045 | 0,0173 | 0,0023 | <MQL | – | <MQL | – | 0,0184 | 0,0024 | <MQL | – | 0,0449 | 0,0058 | 0,015941 | 0,0021 |
| Antracen | | 0,214 | 0,030 | 0,01122 | 0,00090 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Fluoranten | | 0,210 | 0,029 | 0,0271 | 0,0022 | 0,0263 | 0,0037 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0339 | 0,0027 | 0,00662 | 0,00053 |
| Piren | | 0,192 | 0,025 | 0,0309 | 0,0022 | 0,0275 | 0,0036 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0372 | 0,0026 | 0,00739 | 0,00052 |
| Benzo[a]antracen | | 0,175 | 0,010 | 0,0132 | 0,0015 | 0,01463 | 0,00088 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,01180 | 0,00071 | <MQL | – |
| Chryzen | | 0,172 | 0,017 | 0,0145 | 0,0015 | 0,0292 | 0,0029 | 0,0122 | 0,0012 | 0,00870 | 0,00087 | <MQL | – | 0,0136 | 0,0014 | <MQL | – |
| Benzo[b]fluoranten | | 0,131 | 0,013 | 0,0194 | 0,0031 | 0,0318 | 0,0032 | 0,0118 | 0,0019 | <MQL | – | <MQL | – | 0,0128 | 0,0020 | <MQL | – |
| Benzo[k]fluoranten | | 0,0669 | 0,0054 | <MQL | – | 0,0192 | 0,0015 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[a]piren | | 0,0754 | 0,0091 | 0,0085 | 0,0010 | 0,0136 | 0,0016 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0083 | 0,0010 | <MQL | – |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | 0,0516 | 0,0072 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Dibenzo[a,h]antracen | | 0,0253 | 0,0035 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,0534 | 0,0069 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| ΣWWA | 1,62 | 0,18 | 0,514 | 0,041 | 0,280 | 0,026 | 0,0913 | 0,0078 | 0,134 | 0,011 | 0,329 | 0,023 | 0,401 | 0,035 | 1,090 | 0,086 | |

Tabela 2. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| Naftalen | WR6 | 12,03 | 0,36 | 19,75 | 0,59 | 11,19 | 0,34 | 47,8 | 1,4 | 126,7 | 3,8 | 5,80 | 0,17 | 1,024 | 0,072 | 1,287 | 0,090 |
| Acenaftilen | | 0,783 | 0,12 | 0,414 | 0,062 | 0,148 | 0,022 | 0,384 | 0,058 | 0,594 | 0,089 | 0,0513 | 0,0056 | <MQL | – | <MQL | – |
| Acenaften | | 43,0 | 1,7 | 22,41 | 0,90 | 8,327 | 0,33 | 19,717 | 0,79 | 29,128 | 1,17 | 2,188 | 0,33 | 0,288 | 0,043 | 0,265 | 0,040 |
| Fluoren | | 64,9 | 3,9 | 28,5 | 1,7 | 11,727 | 0,70 | 36,0 | 2,2 | 45,3 | 2,7 | 4,142 | 0,62 | 0,540 | 0,081 | 0,495 | 0,074 |
| Fenantren | | 163,0 | 9,8 | 80,8 | 4,9 | 31,8 | 1,9 | 94,8 | 5,7 | 114,1 | 6,8 | 15,968 | 0,96 | 2,01 | 0,30 | 1,52 | 0,23 |
| Antracenen | | 50,2 | 3,0 | 15,70 | 0,94 | 9,434 | 0,57 | 20,4 | 1,2 | 21,4 | 1,3 | 2,52 | 0,35 | 0,172 | 0,024 | 0,156 | 0,022 |
| Fluoranten | | 91,8 | 4,6 | 56,2 | 2,8 | 19,9 | 1,0 | 57,4 | 2,9 | 75,3 | 3,8 | 11,22 | 0,56 | 1,70 | 0,24 | 0,97 | 0,14 |
| Piren | | 70,1 | 3,5 | 44,9 | 2,2 | 13,13 | 0,66 | 44,5 | 2,2 | 59,8 | 3,0 | 6,78 | 0,34 | 0,97 | 0,13 | 0,549 | 0,071 |
| Benzo[a]antracenen | | 40,9 | 1,6 | 25,6 | 1,0 | 7,47 | 0,30 | 27,7 | 1,1 | 39,2 | 1,6 | 4,22 | 0,46 | 0,524 | 0,058 | 0,266 | 0,029 |
| Chryzen | | 30,34 | 0,91 | 16,03 | 0,48 | 6,15 | 0,18 | 17,23 | 0,52 | 24,00 | 0,72 | 2,93 | 0,29 | 0,438 | 0,044 | 0,217 | 0,022 |
| Benzo[b]fluoranten | | 31,4 | 3,8 | 20,5 | 2,5 | 5,44 | 0,65 | 21,9 | 2,6 | 31,9 | 3,8 | 3,40 | 0,34 | 0,490 | 0,049 | 0,237 | 0,024 |
| Benzo[k]fluoranten | | 8,00 | 0,40 | 5,28 | 0,26 | 1,55 | 0,49 | 5,36 | 0,27 | 8,00 | 0,40 | 0,88 | 0,31 | 0,151 | 0,012 | 0,0886 | 0,0071 |
| Benzo[a]pirenen | | 17,7 | 1,2 | 11,59 | 0,81 | 2,88 | 0,14 | 12,11 | 0,85 | 18,0 | 1,3 | 1,74 | 0,08 | 0,195 | 0,014 | 0,1359 | 0,0080 |
| Indeno[1,2,3cd]pirenen | | 10,1 | 1,1 | 6,28 | 0,69 | 1,61 | 0,19 | 6,51 | 0,72 | 10,6 | 1,2 | 1,01 | 0,12 | 0,209 | 0,025 | 0,097 | 0,014 |
| Dibenzo[a,h]antracenen | | 3,269 | 0,39 | 2,06 | 0,25 | 0,558 | 0,067 | 2,37 | 0,28 | 3,45 | 0,41 | 0,384 | 0,046 | 0,073 | 0,010 | 0,0363 | 0,0051 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 4,017 | 0,48 | 2,66 | 0,32 | 0,705 | 0,085 | 2,73 | 0,33 | 4,37 | 0,26 | 0,438 | 0,053 | 0,095 | 0,012 | 0,0505 | 0,0066 | |
| ΣWWA | 641 | 37 | 359 | 20 | 132,1 | 7,6 | 417 | 23 | 612 | 32 | 63,7 | 5,0 | 8,9 | 1,1 | 6,37 | 0,78 | |
| Naftalen | WR7 | 0,626 | 0,044 | 0,150 | 0,011 | 0,375 | 0,026 | 1,254 | 0,088 | 0,563 | 0,039 | 0,308 | 0,022 | 0,468 | 0,033 | 0,1092 | 0,0076 |
| Acenaftilen | | <MQL | | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Acenaften | | 0,0150 | 0,0021 | 0,0117 | 0,0016 | 0,0146 | 0,0020 | 0,0393 | 0,0055 | 0,0232 | 0,0032 | <MQL | – | 0,0117 | 0,0016 | <MQL | – |
| Fluoren | | 0,0141 | 0,0014 | 0,0216 | 0,0022 | 0,0118 | 0,0012 | 0,0325 | 0,0033 | 0,0266 | 0,0027 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Fenantren | | 0,134 | 0,020 | 0,0744 | 0,0097 | 0,0236 | 0,0031 | 0,0398 | 0,0052 | 0,094 | 0,012 | 0,0323 | 0,0042 | 0,0374 | 0,0049 | 0,0249 | 0,0032 |
| Antracenen | | 0,0699 | 0,0056 | 0,124 | 0,017 | <MQL | – | <MQL | – | 0,0187 | 0,0015 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Fluoranten | | 1,15 | 0,16 | 0,257 | 0,036 | 0,0333 | 0,0027 | 0,0228 | 0,0018 | 0,0678 | 0,0054 | 0,0373 | 0,0030 | 0,0284 | 0,0023 | <MQL | – |
| Piren | | 0,707 | 0,092 | 0,157 | 0,020 | 0,0247 | 0,0017 | 0,0165 | 0,0012 | 0,0442 | 0,0031 | 0,0270 | 0,0019 | 0,0189 | 0,0013 | <MQL | – |
| Benzo[a]antracenen | | 0,399 | 0,044 | 0,122 | 0,013 | <MQL | – | <MQL | – | 0,01280 | 0,00077 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Chryzen | | 0,424 | 0,042 | 0,119 | 0,012 | 0,0112 | 0,0011 | 0,00866 | 0,00087 | 0,0210 | 0,0021 | 0,0161 | 0,0016 | 0,0117 | 0,0012 | <MQL | – |
| Benzo[b]fluoranten | | 0,808 | 0,081 | 0,188 | 0,019 | 0,0118 | 0,0019 | <MQL | – | 0,0179 | 0,0029 | 0,0218 | 0,0035 | 0,0190 | 0,0030 | <MQL | – |
| Benzo[k]fluoranten | | 0,229 | 0,021 | 0,0688 | 0,0055 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0128 | 0,0010 | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[a]pirenen | | 0,535 | 0,048 | 0,149 | 0,013 | 0,0120 | 0,0014 | <MQL | – | 0,0242 | 0,0029 | 0,0139 | 0,0017 | 0,0113 | 0,0014 | <MQL | – |
| Indeno[1,2,3cd]pirenen | | 0,335 | 0,040 | 0,105 | 0,015 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,0265 | 0,0037 | <MQL | – | <MQL | – |
| Dibenzo[a,h]antracenen | | 0,0444 | 0,0062 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,151 | 0,018 | 0,0534 | 0,0069 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| ΣWWA | 5,64 | 0,63 | 1,60 | 0,18 | 0,518 | 0,041 | 1,41 | 0,11 | 0,914 | 0,076 | 0,496 | 0,042 | 0,606 | 0,048 | 0,134 | 0,011 | |

Tabela 2. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|------|
| Naftalen | WR8 | 2,172 | 0,152 | 0,452 | 0,032 | 0,779 | 0,055 | 0,364 | 0,025 | 0,528 | 0,037 | 0,858 | 0,060 | 0,832 | 0,058 | 0,458 | 0,032 | |
| Acenaftilen | | 0,0290 | 0,0032 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL |
| Acenaften | | 0,99 | 0,15 | 1,03 | 0,15 | 0,104 | 0,015 | 0,313 | 0,047 | 0,066 | 0,009 | 0,0403 | 0,0056 | 0,316 | 0,047 | 0,120 | 0,017 | |
| Fluoren | | 0,255 | 0,038 | 0,097 | 0,010 | 0,0256 | 0,0026 | 0,0736 | 0,0074 | 0,0194 | 0,0019 | <MQL | – | 0,0643 | 0,0064 | 0,0624 | 0,0062 | |
| Fenantren | | 1,18 | 0,18 | 0,106 | 0,014 | 0,137 | 0,020 | 0,240 | 0,036 | 0,093 | 0,012 | 0,0412 | 0,0054 | 0,092 | 0,012 | 0,385 | 0,058 | |
| Antracen | | 0,509 | 0,071 | 0,0968 | 0,0077 | 0,0660 | 0,0053 | 0,0403 | 0,0032 | 0,0386 | 0,0031 | <MQL | – | 0,0144 | 0,0012 | 0,0373 | 0,0030 | |
| Fluoranten | | 10,8 | 1,5 | 1,21 | 0,17 | 0,503 | 0,070 | 0,295 | 0,041 | 0,342 | 0,048 | 0,0388 | 0,0031 | 0,0851 | 0,0068 | 0,157 | 0,022 | |
| Piren | | 7,42 | 0,96 | 0,82 | 0,11 | 0,368 | 0,048 | 0,197 | 0,026 | 0,243 | 0,032 | 0,0240 | 0,0017 | 0,0520 | 0,0036 | 0,0914 | 0,0064 | |
| Benzo[a]antracen | | 2,03 | 0,22 | 0,1540 | 0,0092 | 0,1003 | 0,0060 | 0,0328 | 0,0020 | 0,0583 | 0,0035 | <MQL | – | 0,01054 | 0,00063 | 0,01353 | 0,00081 | |
| Chryzen | | 2,73 | 0,27 | 0,258 | 0,026 | 0,188 | 0,019 | 0,0705 | 0,0070 | 0,140 | 0,014 | 0,0235 | 0,0024 | 0,0328 | 0,0033 | 0,0288 | 0,0029 | |
| Benzo[b]fluoranten | | 1,95 | 0,20 | 0,117 | 0,019 | 0,082 | 0,013 | 0,0187 | 0,0030 | <MQL | – | 0,0137 | 0,0022 | 0,0127 | 0,0020 | 0,0114 | 0,0018 | |
| Benzo[k]fluoranten | | 0,805 | 0,072 | 0,0791 | 0,0063 | 0,0701 | 0,0056 | 0,0252 | 0,0020 | 0,0749 | 0,0060 | <MQL | – | 0,0137 | 0,0011 | 0,01112 | 0,00089 | |
| Benzo[a]piren | | 0,895 | 0,081 | 0,0684 | 0,0082 | 0,0657 | 0,0079 | 0,0178 | 0,0021 | 0,0576 | 0,0069 | 0,0050 | 0,0006 | 0,0090 | 0,0011 | 0,00740 | 0,00089 | |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | 0,480 | 0,058 | 0,0379 | 0,0053 | 0,027 | 0,0038 | <MQL | – | 0,0476 | 0,0067 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Dibenzo[a,h]antracen | | 0,154 | 0,018 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Benzo[g,h,i]perylene | | 0,477 | 0,057 | 0,0403 | 0,0052 | 0,0288 | 0,0037 | <MQL | – | 0,0487 | 0,0063 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| ΣWWA | 32,8 | 4,0 | 4,56 | 0,57 | 2,55 | 0,27 | 1,69 | 0,20 | 1,75 | 0,19 | 1,045 | 0,081 | 1,53 | 0,14 | 1,38 | 0,15 | | |
| Naftalen | WR9 | 0,182 | 0,013 | 0,415 | 0,029 | 0,763 | 0,053 | 0,241 | 0,017 | 0,276 | 0,019 | 0,200 | 0,014 | 0,584 | 0,041 | 0,209 | 0,015 | |
| Acenaftilen | | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL |
| Acenaften | | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL |
| Fluoren | | 0,0142 | 0,0014 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Fenantren | | 0,113 | 0,015 | 0,0381 | 0,0050 | 0,0225 | 0,0029 | 0,0170 | 0,0022 | 0,0170 | 0,0022 | <MQL | – | 0,0194 | 0,0025 | 0,0192 | 0,0025 | |
| Antracen | | 0,0575 | 0,0046 | 0,0216 | 0,0017 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Fluoranten | | 1,28 | 0,18 | 0,381 | 0,053 | 0,125 | 0,018 | 0,0293 | 0,0023 | 0,0234 | 0,0019 | <MQL | – | 0,0588 | 0,0047 | 0,0453 | 0,0036 | |
| Piren | | 0,79 | 0,10 | 0,250 | 0,033 | 0,0832 | 0,0058 | 0,0191 | 0,0013 | 0,0158 | 0,0011 | <MQL | – | 0,0453 | 0,0032 | 0,0287 | 0,0020 | |
| Benzo[a]antracen | | 0,464 | 0,051 | 0,228 | 0,025 | 0,0602 | 0,0036 | 0,01169 | 0,00070 | <MQL | – | <MQL | – | 0,0836 | 0,0050 | 0,0157 | 0,0009 | |
| Chryzen | | 0,361 | 0,036 | 0,188 | 0,019 | 0,0647 | 0,0065 | 0,0165 | 0,0017 | 0,0146 | 0,0015 | <MQL | – | 0,0913 | 0,0091 | 0,0152 | 0,0015 | |
| Benzo[b]fluoranten | | 0,622 | 0,062 | 0,277 | 0,028 | 0,140 | 0,014 | 0,0308 | 0,0049 | 0,0229 | 0,0037 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Benzo[k]fluoranten | | 0,2100 | 0,0189 | 0,0901 | 0,0072 | 0,0429 | 0,0034 | 0,0123 | 0,0010 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Benzo[a]piren | | 0,294 | 0,026 | 0,139 | 0,012 | 0,0514 | 0,0062 | 0,0151 | 0,0018 | 0,0093 | 0,0011 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Indeno[1,2,3cd]piren | | 0,246 | 0,029 | 0,119 | 0,014 | 0,079 | 0,011 | 0,0261 | 0,0037 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Dibenzo[a,h]antracen | | 0,0341 | 0,0048 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| Benzo[g,h,i]perylene | | 0,146 | 0,019 | 0,0670 | 0,0087 | 0,0467 | 0,0061 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | |
| ΣWWA | 4,82 | 0,56 | 2,21 | 0,24 | 1,48 | 0,13 | 0,418 | 0,036 | 0,379 | 0,031 | 0,200 | 0,014 | 0,882 | 0,065 | 0,333 | 0,025 | | |

Tabela 3. Oznaczone zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów powierzchniowych

| Analit | Stężenie analitu [ng/g s.m.] | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------------------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | C1 | U | C2 | U | C3 | U | C4 | U | C5 | U | C6 | U | C7 | U | C8 | U |
| PCB 28 | 1,173 | 0,045 | 0,793 | 0,031 | 0,843 | 0,032 | 2,089 | 0,080 | 0,928 | 0,036 | 0,842 | 0,032 | <MQL | – | 0,667 | 0,026 |
| PCB 52 | 0,989 | 0,048 | 0,500 | 0,024 | 0,381 | 0,018 | 0,763 | 0,037 | 0,430 | 0,021 | 0,377 | 0,018 | 10,26 | 0,50 | 0,380 | 0,018 |
| PCB 101 | 4,83 | 0,33 | 1,44 | 0,10 | 1,151 | 0,078 | 1,274 | 0,086 | 1,012 | 0,069 | 0,884 | 0,060 | 58,8 | 4,0 | 0,856 | 0,058 |
| PCB 118 | 4,37 | 0,35 | 1,119 | 0,090 | 1,094 | 0,088 | 1,65 | 0,13 | 1,111 | 0,090 | 1,045 | 0,084 | 26,0 | 2,1 | 0,675 | 0,054 |
| PCB 153 | 13,44 | 0,95 | 4,45 | 0,31 | 3,69 | 0,26 | 4,24 | 0,30 | 3,29 | 0,23 | 3,57 | 0,25 | 129,5 | 9,2 | 3,46 | 0,24 |
| PCB 138 | 6,30 | 0,48 | 2,33 | 0,18 | 1,92 | 0,15 | 2,19 | 0,17 | 1,71 | 0,13 | 1,70 | 0,13 | 59,7 | 4,6 | 1,62 | 0,12 |
| PCB 180 | 7,03 | 0,37 | 1,86 | 0,10 | 2,41 | 0,13 | 3,74 | 0,20 | 1,94 | 0,10 | 1,67 | 0,09 | 69,4 | 3,7 | 1,727 | 0,092 |
| ∑PCB | 38,1 | 2,6 | 12,49 | 0,83 | 11,48 | 0,75 | 15,9 | 1,0 | 10,43 | 0,68 | 10,09 | 0,67 | 354 | 24 | 9,38 | 0,62 |
| Analit | C9 | U | C10 | U | C11 | U | C12 | U | C13 | U | C14 | U | C15 | U | C16 | U |
| PCB 28 | 2,053 | 0,079 | 1,437 | 0,055 | 1,226 | 0,047 | 2,64 | 0,10 | 3,05 | 0,12 | 1,232 | 0,047 | 1,878 | 0,072 | 1,399 | 0,054 |
| PCB 52 | 0,927 | 0,045 | 2,27 | 0,11 | 0,343 | 0,017 | <MQL | – | 1,187 | 0,057 | 0,431 | 0,021 | 0,775 | 0,037 | 0,620 | 0,030 |
| PCB 101 | 3,22 | 0,22 | 4,24 | 0,29 | 0,391 | 0,027 | 2,66 | 0,18 | 3,61 | 0,25 | 0,545 | 0,037 | 1,028 | 0,070 | 1,283 | 0,087 |
| PCB 118 | 2,29 | 0,18 | 3,66 | 0,30 | 0,273 | 0,022 | <MQL | – | 1,84 | 0,15 | 0,420 | 0,034 | 1,119 | 0,090 | 0,726 | 0,059 |
| PCB 153 | 8,93 | 0,63 | 8,05 | 0,57 | 1,104 | 0,078 | 7,28 | 0,51 | 12,29 | 0,87 | 1,78 | 0,13 | 4,02 | 0,28 | 4,81 | 0,34 |
| PCB 138 | 4,84 | 0,37 | 3,79 | 0,29 | 0,488 | 0,037 | 3,03 | 0,23 | 4,88 | 0,37 | 0,859 | 0,066 | 1,80 | 0,14 | 1,79 | 0,14 |
| PCB 180 | 4,48 | 0,24 | 2,38 | 0,13 | 0,653 | 0,035 | 3,72 | 0,20 | 5,82 | 0,31 | 0,736 | 0,039 | 1,786 | 0,095 | 2,13 | 0,11 |
| ∑PCB | 26,7 | 1,8 | 25,8 | 1,7 | 4,48 | 0,26 | 19,3 | 1,2 | 32,7 | 2,1 | 6,00 | 0,37 | 12,41 | 0,79 | 12,75 | 0,82 |
| Analit | C17 | U | C18 | U | C19 | U | C20 | U | W1 | U | W2 | U | W3 | U | W4 | U |
| PCB 28 | 1,389 | 0,053 | <MQL | – | 1,038 | 0,040 | 2,067 | 0,080 | 0,553 | 0,021 | <MQL | – | 0,853 | 0,033 | 0,354 | 0,014 |
| PCB 52 | 1,902 | 0,092 | <MQL | – | 0,364 | 0,018 | 4,79 | 0,23 | 0,260 | 0,013 | 4,49 | 0,22 | 0,291 | 0,014 | 0,244 | 0,012 |
| PCB 101 | 7,68 | 0,52 | 2,49 | 0,17 | 0,657 | 0,045 | 7,50 | 0,51 | 1,077 | 0,073 | 10,88 | 0,74 | 1,053 | 0,072 | 0,435 | 0,030 |
| PCB 118 | 4,02 | 0,32 | 1,93 | 0,16 | 0,405 | 0,033 | 7,18 | 0,58 | 0,520 | 0,042 | 27,1 | 2,2 | 0,557 | 0,045 | 0,516 | 0,042 |
| PCB 153 | 21,4 | 1,5 | 8,25 | 0,58 | 2,98 | 0,21 | 11,70 | 0,83 | 2,68 | 0,19 | 37,6 | 2,7 | 3,36 | 0,24 | 1,44 | 0,10 |
| PCB 138 | 4,97 | 0,38 | 2,97 | 0,23 | 0,999 | 0,076 | 7,04 | 0,54 | 1,35 | 0,10 | 44,7 | 3,4 | 3,96 | 0,30 | 0,778 | 0,059 |
| PCB 180 | 4,86 | 0,26 | 3,75 | 0,20 | 1,249 | 0,066 | 3,79 | 0,20 | 1,275 | 0,068 | 25,9 | 1,4 | 1,83 | 0,10 | 0,663 | 0,035 |
| ∑PCB | 46,2 | 3,1 | 19,4 | 1,3 | 7,69 | 0,49 | 44,1 | 3,0 | 7,71 | 0,51 | 151 | 11 | 11,89 | 0,80 | 4,43 | 0,29 |

Tabela 4. Oznaczone zawartości związków z grupy PCB w rdzeniach WR1-WR9

| Analit | Stężenie analitu [ng/g s.m.] | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------|---|
| | 0-20 | U | 20-40 | U | 40-60 | U | 60-80 | U | 80-120 | U | 120-160 | U | 160-220 | U | 220-280 | U |
| PCB 28 | 0,976 | 0,038 | 1,873 | 0,072 | 1,265 | 0,049 | 2,116 | 0,081 | 0,2112 | 0,0081 | 1,418 | 0,055 | | | | |
| PCB 52 | 0,202 | 0,010 | 1,339 | 0,065 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| PCB 101 | 0,576 | 0,039 | 0,413 | 0,028 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| PCB 118 | 0,278 | 0,022 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| PCB 153 | 1,69 | 0,12 | 0,404 | 0,029 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| PCB 138 | 0,786 | 0,060 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| PCB 180 | 0,867 | 0,046 | 0,558 | 0,030 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | | | |
| ΣPCB | 5,38 | 0,33 | 4,59 | 0,22 | 1,265 | 0,049 | 2,116 | 0,081 | 0,211 | 0,008 | 1,418 | 0,055 | | | | |
| PCB 28 | <MQL | – | 0,330 | 0,013 | 0,633 | 0,024 | 0,492 | 0,019 | 0,2141 | 0,0082 | 0,1830 | 0,0070 | 0,2004 | 0,0077 | | |
| PCB 52 | 3,20 | 0,15 | 0,307 | 0,015 | 0,269 | 0,013 | 0,204 | 0,010 | 0,0740 | 0,0036 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 101 | 5,76 | 0,39 | 1,021 | 0,069 | 1,124 | 0,076 | 0,450 | 0,031 | 0,0856 | 0,0058 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 118 | 17,6 | 1,4 | 0,510 | 0,041 | 0,456 | 0,037 | 0,191 | 0,015 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 153 | 28,5 | 2,0 | 1,94 | 0,14 | 2,09 | 0,15 | 0,881 | 0,062 | 0,1088 | 0,0077 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 138 | 34,3 | 2,6 | 1,052 | 0,080 | 1,086 | 0,083 | 0,466 | 0,036 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 180 | 15,57 | 0,83 | 0,758 | 0,040 | 0,802 | 0,043 | 0,295 | 0,016 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| ΣPCB | 105,0 | 7,4 | 5,92 | 0,40 | 6,46 | 0,42 | 2,98 | 0,19 | 0,482 | 0,025 | 0,1830 | 0,0070 | 0,2004 | 0,0077 | | |
| PCB 28 | 1,290 | 0,050 | <MQL | – | 0,872 | 0,034 | 0,555 | 0,021 | 0,607 | 0,023 | 0,501 | 0,019 | 0,656 | 0,025 | | |
| PCB 52 | 0,483 | 0,023 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 101 | 1,142 | 0,078 | <MQL | – | 0,400 | 0,027 | 0,179 | 0,012 | 0,139 | 0,009 | 0,106 | 0,007 | – | – | | |
| PCB 118 | 0,968 | 0,078 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 153 | 3,69 | 0,26 | 3,37 | 0,24 | 0,934 | 0,066 | 0,349 | 0,025 | 0,278 | 0,020 | 0,164 | 0,012 | 0,1339 | 0,0095 | | |
| PCB 138 | 2,49 | 0,19 | 3,45 | 0,26 | 0,582 | 0,044 | 0,425 | 0,032 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 180 | 1,673 | 0,089 | 1,79 | 0,10 | 0,558 | 0,030 | 0,188 | 0,010 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| ΣPCB | 11,74 | 0,77 | 8,61 | 0,60 | 3,35 | 0,20 | 1,70 | 0,10 | 1,025 | 0,053 | 0,771 | 0,038 | 0,789 | 0,035 | | |
| PCB 28 | <MQL | – | 0,428606 | 0,017 | <MQL | – | 0,555713 | 0,021 | 0,571 | 0,022 | 0,443 | 0,017 | <MQL | – | | |
| PCB 52 | <MQL | – | 0,087393 | 0,004 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,1187 | 0,0057 | <MQL | – | | |
| PCB 101 | 1,119 | 0,076 | 0,143 | 0,010 | 0,118 | 0,008 | 0,0749 | 0,0051 | 0,1187 | 0,0081 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 118 | 0,560 | 0,045 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 0,330 | 0,027 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 153 | 4,16 | 0,29 | 0,305 | 0,022 | 0,257 | 0,018 | 0,145 | 0,010 | 0,438 | 0,031 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 138 | 3,48 | 0,27 | 0,299 | 0,023 | 0,316 | 0,024 | <MQL | – | 0,603 | 0,046 | <MQL | – | <MQL | – | | |
| PCB 180 | 2,17 | 0,12 | 0,1414 | 0,0075 | 0,1222 | 0,0065 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | | |
| ΣPCB | 11,49 | 0,80 | 1,404 | 0,082 | 0,813 | 0,057 | 0,776 | 0,037 | 2,06 | 0,13 | 0,561 | 0,023 | <MQL | – | | |

Tabela 4. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|-----|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PCB 28 | WR5 | 0,857 | 0,033 | 3,25 | 0,13 | 2,376 | 0,091 | 3,78 | 0,15 | 1,106 | 0,043 | 2,692 | 0,104 | 2,429 | 0,094 | 3,38 | 0,13 |
| PCB 52 | | 0,255 | 0,012 | 3,01 | 0,15 | 1,911 | 0,092 | 3,58 | 0,17 | 2,24 | 0,11 | 2,64 | 0,13 | 2,14 | 0,10 | 3,25 | 0,16 |
| PCB 101 | | 0,263 | 0,018 | 2,58 | 0,17 | 1,265 | 0,086 | 2,31 | 0,16 | 1,51 | 0,10 | 1,50 | 0,10 | 1,48 | 0,10 | 2,32 | 0,16 |
| PCB 118 | | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 153 | | 0,602 | 0,043 | 1,273 | 0,090 | 0,570 | 0,040 | 0,900 | 0,064 | 0,618 | 0,044 | 0,660 | 0,047 | 0,660 | 0,047 | 1,090 | 0,077 |
| PCB 138 | | 0,266 | 0,020 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 180 | | 0,308 | 0,016 | 1,012 | 0,054 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣPCB | | 2,55 | 0,14 | 11,12 | 0,59 | 6,12 | 0,31 | 10,57 | 0,54 | 5,47 | 0,30 | 7,49 | 0,38 | 6,70 | 0,34 | 10,05 | 0,52 |
| PCB 28 | WR6 | <MQL | – | 1,183 | 0,046 | 0,643 | 0,025 | 1,726 | 0,066 | <MQL | – | 0,566 | 0,022 | 0,785 | 0,030 | 0,524 | 0,020 |
| PCB 52 | | 1,524 | 0,074 | 0,239 | 0,012 | 0,1513 | 0,0073 | 0,255 | 0,012 | 0,251 | 0,012 | 0,1151 | 0,0056 | 0,205 | 0,010 | 0,1603 | 0,0077 |
| PCB 101 | | 1,113 | 0,076 | 0,375 | 0,025 | 0,238 | 0,016 | 0,355 | 0,024 | 0,330 | 0,022 | 0,1114 | 0,0076 | 0,170 | 0,012 | 0,1243 | 0,0084 |
| PCB 118 | | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 153 | | 2,77 | 0,20 | 0,925 | 0,065 | 0,459 | 0,032 | 0,671 | 0,047 | 0,560 | 0,040 | 0,206 | 0,015 | 0,185 | 0,013 | 0,105 | 0,007 |
| PCB 138 | | 1,37 | 0,10 | 0,460 | 0,035 | 0,186 | 0,014 | 0,375 | 0,029 | 0,259 | 0,020 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 180 | | 1,411 | 0,075 | 0,416 | 0,022 | 0,217 | 0,012 | 0,311 | 0,017 | 0,252 | 0,013 | 0,101 | 0,005 | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣPCB | | 8,19 | 0,53 | 3,60 | 0,21 | 1,89 | 0,11 | 3,69 | 0,20 | 1,65 | 0,11 | 1,100 | 0,055 | 1,344 | 0,065 | 0,914 | 0,044 |
| PCB 28 | WR7 | 1,156 | 0,044 | 0,684 | 0,026 | 0,951 | 0,037 | 0,790 | 0,030 | 0,713 | 0,027 | 0,613 | 0,024 | 0,753 | 0,029 | 0,670 | 0,026 |
| PCB 52 | | 0,355 | 0,017 | 0,1940 | 0,0094 | 0,240 | 0,012 | 0,1911 | 0,0092 | 0,222 | 0,011 | 0,1545 | 0,0075 | 0,1691 | 0,0082 | 0,1685 | 0,0081 |
| PCB 101 | | 0,423 | 0,029 | 0,179 | 0,012 | 0,187 | 0,013 | 0,190 | 0,013 | 0,1332 | 0,0090 | 0,1359 | 0,0092 | 0,146 | 0,010 | 0,150 | 0,010 |
| PCB 118 | | 0,135 | 0,011 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 153 | | 0,543 | 0,038 | 0,234 | 0,017 | 0,208 | 0,015 | 0,217 | 0,015 | 0,13156 | 0,009 | 0,143144 | 0,010 | 0,172376 | 0,012 | 0,137206 | 0,010 |
| PCB 138 | | 0,263 | 0,020 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 180 | | 0,272 | 0,014 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣPCB | | 3,15 | 0,17 | 1,291 | 0,064 | 1,585 | 0,076 | 1,388 | 0,068 | 1,200 | 0,057 | 1,046 | 0,050 | 1,241 | 0,059 | 1,125 | 0,054 |
| PCB 28 | WR8 | 1,594 | 0,061 | 1,125 | 0,043 | 0,731 | 0,028 | 0,709 | 0,027 | 1,014 | 0,039 | <MQL | – | 0,843 | 0,032 | 0,849 | 0,033 |
| PCB 52 | | 0,985 | 0,048 | 0,596 | 0,029 | 0,215 | 0,010 | 0,200 | 0,010 | 0,238 | 0,012 | 0,208 | 0,010 | 0,238 | 0,011 | 0,246 | 0,012 |
| PCB 101 | | 2,64 | 0,18 | 0,566 | 0,038 | 0,163 | 0,011 | 0,143 | 0,010 | 0,183 | 0,012 | 0,0914 | 0,0062 | 0,1214 | 0,0082 | 0,1151 | 0,0078 |
| PCB 118 | | 1,72 | 0,14 | 0,320 | 0,026 | 0,126 | 0,010 | 0,1027 | 0,0083 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 153 | | 9,89 | 0,70 | 1,86 | 0,13 | 0,509 | 0,036 | 0,409 | 0,029 | 0,510 | 0,036 | 0,174 | 0,012 | 0,269 | 0,019 | 0,248 | 0,018 |
| PCB 138 | | 3,96 | 0,30 | 0,791 | 0,060 | 0,234 | 0,018 | 0,172 | 0,013 | 0,206 | 0,016 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 180 | | 4,55 | 0,24 | 0,772 | 0,041 | 0,277 | 0,015 | 0,183 | 0,010 | 0,188 | 0,010 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣPCB | | 25,3 | 1,7 | 6,03 | 0,37 | 2,25 | 0,13 | 1,92 | 0,11 | 2,34 | 0,12 | 0,474 | 0,029 | 1,471 | 0,071 | 1,458 | 0,070 |
| PCB 28 | WR9 | 1,234 | 0,048 | 0,965 | 0,037 | 0,898 | 0,035 | 0,740 | 0,029 | 0,897 | 0,035 | 0,694 | 0,027 | 1,100 | 0,042 | 0,658 | 0,025 |
| PCB 52 | | 0,513 | 0,025 | 0,345 | 0,017 | 0,208 | 0,010 | 0,165 | 0,008 | 0,211 | 0,010 | 0,1718 | 0,0083 | 0,276 | 0,013 | 0,1627 | 0,0079 |
| PCB 101 | | 0,737 | 0,050 | 0,477 | 0,032 | 0,244 | 0,017 | 0,160 | 0,011 | 0,194 | 0,013 | 0,1331 | 0,0090 | 0,254 | 0,017 | 0,151 | 0,010 |
| PCB 118 | | <MQL | – | 0,220 | 0,018 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 153 | | 1,42 | 0,10 | 0,690 | 0,049 | 0,305 | 0,022 | 0,148 | 0,010 | 0,218 | 0,015 | 0,1318 | 0,0093 | 0,317 | 0,022 | 0,156 | 0,011 |
| PCB 138 | | 0,754 | 0,058 | 0,433 | 0,033 | 0,156 | 0,012 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| PCB 180 | | 0,759 | 0,040 | 0,308 | 0,016 | 0,1266 | 0,0067 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣPCB | | 5,42 | 0,32 | 3,44 | 0,20 | 1,94 | 0,10 | 1,213 | 0,058 | 1,521 | 0,073 | 1,131 | 0,053 | 1,947 | 0,095 | 1,127 | 0,054 |

Tabela 5. Oznaczone zawartości związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej

| Analit | Stężenie analitu [ng/l] | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------|-----------|--------------|------------|------------|-----------|----------------------------|---------------------------|--------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | C1 | U | C2 | U | C3 | U | C4 | U | C5 | U | C6 | U | C8 | U | C10 | U |
| Naftalen | 192,3 | 11,9 | 75,0 | 4,7 | 93,5 | 5,8 | 235,1 | 14,6 | 154,0 | 9,6 | 41,6 | 2,6 | 83,9 | 5,2 | 34,5 | 2,4 |
| Acenaftylen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Acenaften | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 339 | 47 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 9,0 | 1,3 |
| Fluoren | <MQL | – | 15,0 | 1,5 | <MQL | – | 97,3 | 9,7 | <MQL | – | <MQL | – | 20,9 | 2,1 | 15,8 | 1,6 |
| Fenantren | <MQL | – | 50,9 | 6,6 | 74,4 | 9,7 | 1193 | 155 | <MQL | – | <MQL | – | 61,4 | 8,0 | 46,2 | 2,4 |
| Antracen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 21,4 | 1,7 |
| Fluoranten | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 187 | 15 | <MQL | – | <MQL | – | 27,3 | 2,2 | 52,9 | 7,4 |
| Piren | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 102,5 | 7,9 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 34,1 | 2,4 |
| Benzo[a]antracen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 28,5 | 1,7 |
| Chryzen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 27,5 | 2,7 |
| Benzo[b]fluoranten | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 14,7 | 2,4 |
| Benzo[k]fluoranten | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 9,6 | 0,8 |
| Benzo[a]piren | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 8,8 | 1,1 |
| Indeno[1,2,3cd]piren | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 13,7 | 1,9 |
| Dibenzo[a,h]antracen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 9,7 | 1,4 |
| Benzo[g,h,i]perylene | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | 15,7 | 2,2 |
| ΣWWA | 192 | 12 | 140,9 | 8,2 | 168 | 11 | 21,5x10² | 1,6x10² | 154,0 | 9,6 | 41,6 | 2,6 | 193 | 17 | 342 | 33 |
| Analit | C12 | U | C13 | U | C15 | U | C16 | U | C17 | U | C18 | U | C19 | U | C20 | U |
| Naftalen | 30,4 | 2,1 | 58,5 | 4,1 | 19,0 | 1,3 | 63,3 | 4,4 | 15,5 | 1,1 | 86,6 | 6,1 | 21,9 | 1,5 | 20,1 | 1,4 |
| Acenaftylen | <MQL | – | 11,8 | 1,3 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Acenaften | 5,63 | 0,79 | 31,3 | 4,4 | <MQL | – | 9,2 | 1,3 | <MQL | – | 14,7 | 2,1 | 5,65 | 0,79 | 6,04 | 0,85 |
| Fluoren | 8,05 | 0,81 | 38,7 | 3,9 | 5,81 | 0,58 | 7,25 | 0,72 | 3,83 | 0,38 | 13,3 | 1,3 | 6,45 | 0,64 | 6,21 | 0,62 |
| Fenantren | 29,7 | 3,9 | 142,0 | 5,8 | 25,2 | 3,3 | 37,7 | 4,9 | 11,6 | 1,5 | 29,9 | 3,9 | 16,7 | 2,17 | 13,4 | 1,7 |
| Antracen | 8,88 | 0,71 | 52,2 | 7,3 | 5,21 | 0,42 | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Fluoranten | 31,7 | 2,5 | 135 | 19 | 17,4 | 1,4 | 30,7 | 2,5 | <MQL | – | 13,0 | 1,0 | 7,83 | 0,63 | <MQL | – |
| Piren | 23,9 | 1,7 | 123,2 | 16,0 | 13,78 | 0,96 | 32,1 | 2,2 | 3,9 | 0,3 | 18,3 | 1,3 | 7,93 | 0,55 | 5,27 | 0,37 |
| Benzo[a]antracen | 15,81 | 0,95 | 54,3 | 6,0 | 8,29 | 0,50 | 8,00 | 0,48 | <MQL | – | 8,55 | 0,51 | 3,25 | 0,20 | <MQL | – |
| Chryzen | 13,8 | 1,4 | 57,5 | 5,7 | 7,08 | 0,71 | 5,50 | 0,55 | 1,96 | 0,20 | 6,91 | 0,69 | 2,62 | 0,26 | 2,42 | 0,24 |
| Benzo[b]fluoranten | 7,0 | 1,1 | 31,6 | 5,1 | 4,25 | 0,68 | 15,3 | 2,4 | 0,89 | 0,14 | 3,83 | 0,61 | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[k]fluoranten | 5,80 | 0,46 | 21,4 | 1,7 | <MQL | – | 6,50 | 0,52 | <MQL | – | 4,44 | 0,36 | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[a]piren | 5,06 | 0,61 | 20,9 | 2,5 | 2,55 | 0,31 | 8,8 | 1,1 | <MQL | – | 3,32 | 0,40 | <MQL | – | <MQL | – |
| Indeno[1,2,3cd]piren | 6,53 | 0,91 | 38,3 | 5,4 | <MQL | – | 8,9 | 1,2 | <MQL | – | 10,6 | 1,5 | <MQL | – | <MQL | – |
| Dibenzo[a,h]antracen | <MQL | – | 22,1 | 3,1 | <MQL | – | <MQL | <LOQ | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[g,h,i]perylene | 7,4 | 1,0 | 45,7 | 5,5 | <MQL | – | 7,66928 | 1,0737 | <MQL | – | 18,6 | 2,6 | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣWWA | 200 | 19 | 884 | 97 | 109 | 10 | 241 | 23 | 37,8 | 3,6 | 232 | 22 | 72,3 | 6,8 | 53,4 | 5,2 |

Tabela 5. c.d.

| Analit | W1 | U | W2 | U | W3 | U | W4 | U |
|----------------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| Naftalen | 139,4 | 8,6 | 74,2 | 4,6 | 64,1 | 4,0 | 53,3 | 3,3 |
| Acenaftylen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Acenaften | 140 | 20 | <LOQ | – | 173 | 24 | 94 | 13 |
| Fluoren | 22,400 | 2,240 | 123 | 12 | 59,6 | 6,0 | 53,7 | 5,4 |
| Fenantren | 102,39 | 13,311 | 81 | 10 | 38,6 | 5,0 | 33,2 | 4,3 |
| Antracen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Fluoranten | 38,5 | 3,0 | 112,9 | 8,9 | 45,5 | 3,6 | 26,7 | 2,1 |
| Piren | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[a]antracen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Chryzen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[b]fluoranten | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[k]fluoranten | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[a]piren | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Indeno[1,2,3cd]piren | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Dibenzo[a,h]antracen | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| Benzo[g,h,i]perylene | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – | <MQL | – |
| ΣWWA | 443 | 26 | 391 | 19 | 381 | 26 | 261 | 15 |

Tabela 6. Oznaczone zawartości metali w próbkach osadów powierzchniowych

| Analit | Stężenie analitu [µg/g s.m.] | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C1 | U | C2 | U | C3 | U | C4 | U | C5 | U | C6 | U | C7 | U | C8 | U |
| Cd | 0,338 | 0,017 | 0,324 | 0,026 | 0,295 | 0,016 | 0,367 | 0,040 | 0,295 | 0,020 | 0,376 | 0,023 | 0,506 | 0,029 | 0,302 | 0,019 |
| Co | 4,61 | 0,39 | 4,24 | 0,48 | 3,89 | 0,43 | 3,87 | 0,15 | 2,29 | 0,17 | 2,83 | 0,12 | 2,76 | 0,37 | 2,52 | 0,30 |
| Cr | 66,4 | 2,2 | 78,2 | 2,1 | 67,2 | 4,4 | 76,0 | 6,1 | 64,7 | 1,7 | 65,0 | 2,5 | 76,9 | 1,8 | 67,8 | 3,0 |
| Cu | 45,5 | 1,6 | 42,5 | 2,0 | 39,40 | 0,69 | 41,6 | 4,8 | 39,44 | 0,78 | 44,8 | 2,7 | 44,7 | 1,4 | 39,2 | 2,8 |
| Mo | 2,45 | 0,37 | 2,2989 | 0,0032 | 2,082 | 0,020 | 2,107 | 0,080 | 1,82 | 0,10 | 2,06 | 0,35 | 2,31 | 0,26 | 2,65 | 0,35 |
| Ni | 34,4 | 3,3 | 31,2 | 1,5 | 28,0 | 2,4 | 34,2 | 4,9 | 27,9 | 2,4 | 31,4 | 3,1 | 33,8 | 1,2 | 26,3 | 2,0 |
| Pb | 80,6 | 8,9 | 43,0 | 6,9 | 38,5 | 4,1 | 39,6 | 4,0 | 33,5 | 4,3 | 38,0 | 4,8 | 46,0 | 5,0 | 38,4 | 4,0 |
| V | 50,4 | 7,4 | 27,2 | 4,2 | 54,6 | 8,7 | 54 | 11 | 50,3 | 6,9 | 52,5 | 8,6 | 52,7 | 6,1 | 41,9 | 8,0 |
| Zn | 195 | 11 | 145,0 | 7,0 | 131,2 | 6,0 | 141,5 | 6,0 | 123,7 | 5,4 | 143,5 | 6,0 | 201 | 11 | 126,0 | 6,2 |
| Hg×[10⁻³] | 423 | 57 | 302 | 19 | 291 | 19 | 408 | 43 | 287 | 24 | 316 | 28 | 539 | 52 | 335 | 37 |

Tabela 6. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|----------------------|---------------------|------------|----------|------------|----------|
| Analit | C9 | U | C10 | U | C11 | U | C12 | U | C13 | U | C14 | U | C15 | U | C16 | U |
| Cd | 0,205 | 0,011 | 0,1163 | 0,0068 | 0,1167 | 0,059 | 0,489 | 0,026 | 0,415 | 0,020 | 0,224 | 0,017 | 0,312 | 0,013 | 0,342 | 0,021 |
| Co | 1,988 | 0,073 | 1,81 | 0,22 | 2,322 | 0,085 | 3,08 | 0,26 | 3,54 | 0,29 | 2,79 | 0,19 | 4,66 | 0,22 | 4,69 | 0,32 |
| Cr | 58,9 | 2,4 | 40,0 | 1,8 | 46,0 | 2,8 | 95,7 | 3,7 | 87,1 | 3,2 | 70,3 | 3,6 | 87,5 | 3,1 | 91,0 | 2,1 |
| Cu | 32,0 | 1,2 | 16,5 | 1,7 | 23,82 | 0,52 | 42,5 | 1,7 | 41,8 | 1,6 | 43,2 | 3,4 | 38,6 | 5,6 | 33,3 | 2,2 |
| Mo | 1,82 | 0,11 | 1,11 | 0,17 | 1,720 | 0,060 | 1,73 | 0,13 | 2,11 | 0,31 | 1,775 | 0,045 | 1,97 | 0,26 | 1,91 | 0,23 |
| Ni | 15,7 | 1,6 | 10,79 | 0,46 | 16,8 | 1,8 | 24,6 | 2,9 | 27,3 | 3,5 | 19,1 | 2,2 | 21,5 | 2,0 | 21,0 | 2,3 |
| Pb | 30,3 | 3,5 | 22,6 | 4,4 | 34,4 | 3,5 | 41,4 | 5,8 | 50,2 | 5,9 | 35,2 | 4,2 | 33,1 | 3,4 | 35,9 | 4,5 |
| V | 39,1 | 5,4 | 37,8 | 6,3 | 34,3 | 3,9 | 61,3 | 8,4 | 57,5 | 6,9 | 48,3 | 6,9 | 56,9 | 7,1 | 55,2 | 6,5 |
| Zn | 97,9 | 4,2 | 60,3 | 2,5 | 73,5 | 3,2 | 183,9 | 9,9 | 202,9 | 8,6 | 107,9 | 4,5 | 132,3 | 6,0 | 147,0 | 6,3 |
| Hg×[10⁻³] | 144,4 | 8,8 | 71,7 | 2,9 | 23,2 | 4,2 | 489 | 61 | 560 | 59 | 48,8 | 4,7 | 301 | 12 | 286 | 53 |
| Analit | C17 | U | C18 | U | C19 | U | C20 | U | W1 | U | W2 | U | W3 | U | W4 | U |
| Cd | 0,320 | 0,016 | 0,385 | 0,017 | 0,231 | 0,012 | 0,384 | 0,021 | 0,152 | 0,022 | 0,698 | 0,048 | 0,326 | 0,022 | 0,275 | 0,015 |
| Co | 4,30 | 0,36 | 4,25 | 0,24 | 3,48 | 0,14 | 4,72 | 0,27 | 1,97 | 0,15 | 3,45 | 0,31 | 4,03 | 0,16 | 4,29 | 0,42 |
| Cr | 85,7 | 2,8 | 95,3 | 2,5 | 60,9 | 4,7 | 83,0 | 2,8 | 49,7 | 2,5 | 59,0 | 2,0 | 72,8 | 1,8 | 72,1 | 2,0 |
| Cu | 42,9 | 4,3 | 36,9 | 4,5 | 29,6 | 5,1 | 58,49 | 0,60 | 26,9 | 1,9 | 118,2 | 1,4 | 41,6 | 1,8 | 43,1 | 1,8 |
| Mo | 1,82 | 0,18 | 2,00 | 0,12 | 2,02 | 0,16 | 2,64 | 0,19 | 1,976 | 0,095 | 2,51 | 0,13 | 2,621 | 0,099 | 2,259 | 0,078 |
| Ni | 20,23 | 0,56 | 22,9 | 1,3 | 17,1 | 1,2 | 21,0 | 1,0 | 19,2 | 1,1 | 38,7 | 2,8 | 30,7 | 1,7 | 31,4 | 3,1 |
| Pb | 34,4 | 4,6 | 37,8 | 4,9 | 30,1 | 3,4 | 44,9 | 4,7 | 31,4 | 3,8 | 9,5×10 ² | 1,5×10 ² | 42,1 | 5,9 | 42,7 | 6,0 |
| V | 54,7 | 7,1 | 59,0 | 7,0 | 46,1 | 5,5 | 53,5 | 6,1 | 40,5 | 7,3 | 22,7 | 3,3 | 46,2 | 7,3 | 50,5 | 8,4 |
| Zn | 127,8 | 6,0 | 157,7 | 6,8 | 111,8 | 4,8 | 310 | 13 | 67,2 | 4,7 | 995 | 56 | 157 | 10 | 143,0 | 6,1 |
| Hg×[10⁻³] | 283 | 23 | 515 | 48 | 137 | 12 | 464 | 48 | 106,6 | 9,1 | 47,9×10 ³ | 8,0×10 ² | 326 | 28 | 270,7 | 9,4 |

Tabela 7. Oznaczone zawartości metali w próbkach osadów pobranych z rdzeni WR1-WR9

| Analit | Stężenie analitu [µg/g s.m.] | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------|--------|---------|---|---------|---|
| | 0-20 | U | 20-40 | U | 40-60 | U | 60-80 | U | 80-120 | U | 120-160 | U | 160-220 | U | 220-280 | U |
| Cd | 0,174 | 0,010 | 0,225 | 0,011 | 0,166 | 0,015 | 0,0859 | 0,0090 | 0,087 | 0,011 | 0,0313 | 0,0042 | | | | |
| Co | 1,65 | 0,18 | 0,407 | 0,021 | 0,571 | 0,030 | 0,552 | 0,062 | 0,557 | 0,045 | 1,53 | 0,20 | | | | |
| Cr | 39,5 | 3,8 | 50,1 | 6,9 | 75,1 | 8,3 | 77,6 | 8,2 | 83,6 | 6,0 | 145,5 | 6,6 | | | | |
| Cu | 23,7 | 2,7 | 59,1 | 1,2 | 35,8 | 3,3 | 76,0 | 4,1 | 78,1 | 2,2 | 36,1 | 2,5 | | | | |
| Mo | 1,302 | 0,0085 | 0,97 | 0,10 | 0,663 | 0,061 | 0,618 | 0,043 | 0,835 | 0,044 | 0,808 | 0,094 | | | | |
| Ni | 18,1 | 2,0 | 17,0 | 2,2 | 29,8 | 1,5 | 42,0 | 4,6 | 25,2 | 2,7 | 13,1 | 2,1 | | | | |
| Pb | 34,3 | 5,7 | 26,2 | 3,1 | 23,4 | 3,0 | 23,2 | 3,2 | 16,6 | 3,3 | 23,2 | 3,0 | | | | |
| V | 48,7 | 5,5 | 50,9 | 7,4 | 81 | 11 | 93 | 11 | 65,1 | 7,4 | 51,6 | 6,0 | | | | |
| Zn | 49,9 | 2,6 | 53,7 | 2,3 | 68,5 | 2,8 | 66,5 | 2,8 | 56,4 | 2,4 | 33,1 | 1,6 | | | | |
| Hg×[10⁻³] | 33,1 | 4,5 | 18,3 | 1,6 | 44,3 | 4,5 | 15,34 | 0,65 | 2,230 | 0,062 | 0,955 | 0,064 | | | | |

Tabela 7. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|----------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Cd | WR2 | 0,625 | 0,028 | 0,1919 | 0,0098 | 0,213 | 0,011 | 0,1141 | 0,0053 | 0,0722 | 0,0056 | 0,0407 | 0,0068 | | | | |
| Co | | 7,08 | 0,65 | 3,91 | 0,32 | 7,38 | 0,41 | 8,13 | 0,92 | 5,10 | 0,44 | 3,45 | 0,43 | 2,87 | 0,20 | | |
| Cr | | 68,3 | 8,5 | 46,5 | 1,8 | 65,8 | 7,6 | 70,6 | 2,1 | 116,0 | 7,2 | 129 | 15 | 76,5 | 6,3 | | |
| Cu | | 134,8 | 4,0 | 25,2 | 1,1 | 34,9 | 1,0 | 51,3 | 3,0 | 73,5 | 3,2 | 112,9 | 2,3 | 33,58 | 0,90 | | |
| Mo | | 0,789 | 0,086 | 0,66 | 0,11 | 0,69 | 0,11 | 0,629 | 0,030 | 1,04 | 0,10 | 0,703 | 0,084 | 0,577 | 0,058 | | |
| Ni | | 34,1 | 4,1 | 19,8 | 1,9 | 61,9 | 5,9 | 45,8 | 3,6 | 24,26 | 0,69 | 16,3 | 1,1 | 19,03 | 0,76 | | |
| Pb | | 19,3x10 ² | 2,1x10 ² | 29,7 | 5,0 | 41,6 | 5,5 | 30,2 | 3,7 | 18,1 | 2,1 | 18,9 | 2,2 | 6,8 | 2,0 | | |
| V | | 74,0 | 9,0 | 46,2 | 7,3 | 76 | 10 | 96 | 13 | 73 | 11 | 54,9 | 6,4 | 49,5 | 5,9 | | |
| Zn | | 807 | 45 | 88 | 10 | 118,3 | 7,4 | 85,8 | 3,7 | 51,7 | 2,3 | 30,9 | 1,4 | 23,5 | 1,5 | | |
| Hg×[10 ⁻³] | | 98,1 | 8,6 | 52,1 | 4,7 | 41,0 | 2,2 | 41,3 | 4,6 | 5,16 | 0,67 | 4,01 | 0,42 | 11,50 | 0,88 | | |
| Cd | WR3 | 0,0413 | 0,0062 | 0,390 | 0,018 | 0,201 | 0,015 | 0,1669 | 0,0078 | 0,0881 | 0,0053 | 0,0914 | 0,0075 | 0,0679 | 0,0035 | | |
| Co | | 5,54 | 0,20 | 5,38 | 0,30 | 8,00 | 0,35 | 8,37 | 0,49 | 8,28 | 0,45 | 6,73 | 0,56 | 7,82 | 0,46 | | |
| Cr | | 72,1 | 5,1 | 54,7 | 1,4 | 73,1 | 3,8 | 70,5 | 8,6 | 77,0 | 5,0 | 60,1 | 3,2 | 70,0 | 3,9 | | |
| Cu | | 46,6 | 1,2 | 42,9 | 2,2 | 41,1 | 3,4 | 46,7 | 1,9 | 35,38 | 0,83 | 37,3 | 3,5 | 36,9 | 2,4 | | |
| Mo | | 0,704 | 0,074 | 1,89 | 0,18 | 0,436 | 0,038 | 0,207 | 0,025 | 0,497 | 0,043 | 1,85 | 0,20 | 1,461 | 0,064 | | |
| Ni | | 33,7 | 2,2 | 26,8 | 3,3 | 47,3 | 4,5 | 54,7 | 6,5 | 48,0 | 1,7 | 40,6 | 2,7 | 55,6 | 7,1 | | |
| Pb | | 28,8 | 3,0 | 18,8 | 2,1 | 18,5 | 2,2 | 17,2 | 2,3 | 14,5 | 1,9 | 10,4 | 1,3 | 9,6 | 1,4 | | |
| V | | 75 | 12 | 65,1 | 9,5 | 101 | 13 | 98 | 15 | 103 | 14 | 83 | 11 | 102 | 12 | | |
| Zn | | 139,4 | 6,3 | 64,1 | 3,0 | 76,9 | 3,4 | 65,2 | 2,7 | 68,0 | 2,8 | 59,0 | 3,1 | 66,1 | 2,9 | | |
| Hg×[10 ⁻³] | | 65,5 | 6,5 | 55,1 | 3,8 | 70,7 | 2,2 | 56,1 | 3,2 | 45,3 | 4,0 | 23,14 | 0,80 | 42,0 | 1,9 | | |
| Cd | WR4 | 0,0630 | 0,0060 | 0,291 | 0,018 | 0,1100 | 0,0048 | 0,151 | 0,012 | 0,0797 | 0,0054 | 0,0767 | 0,0097 | 0,069 | 0,013 | | |
| Co | | 4,74 | 0,23 | 3,75 | 0,36 | 5,80 | 0,49 | 6,52 | 0,51 | 7,37 | 0,30 | 7,36 | 0,88 | 7,44 | 0,42 | | |
| Cr | | 57,2 | 2,5 | 80,2 | 6,4 | 97 | 11 | 91,1 | 4,6 | 87,5 | 2,3 | 76,1 | 2,8 | 69,0 | 2,0 | | |
| Cu | | 32,2 | 1,7 | 19,39 | 0,90 | 24,4 | 3,5 | 114,4 | 1,5 | 30,9 | 2,0 | 29,79 | 0,92 | 32,58 | 0,85 | | |
| Mo | | 2,77 | 0,16 | 1,12 | 0,12 | 0,933 | 0,092 | 0,62 | 0,11 | 0,759 | 0,065 | 1,19 | 0,17 | 1,96 | 0,24 | | |
| Ni | | 26,1 | 3,6 | 23,63 | 0,81 | 37,0 | 3,6 | 44,0 | 3,1 | 51,0 | 2,2 | 48,4 | 4,4 | 44,1 | 1,8 | | |
| Pb | | 28,8 | 3,5 | 11,3 | 1,9 | 13,5 | 1,4 | 28,5 | 3,4 | 16,9 | 2,3 | 15,5 | 2,0 | 11,1 | 1,2 | | |
| V | | 61,3 | 7,6 | 51,5 | 6,0 | 75 | 12 | 90 | 11 | 94 | 11 | 102 | 14 | 110 | 13 | | |
| Zn | | 80,8 | 3,7 | 37,7 | 2,1 | 42,7 | 3,2 | 77,6 | 4,8 | 65,3 | 3,7 | 69,4 | 3,1 | 68,0 | 3,6 | | |
| Hg×[10 ⁻³] | | 99,0 | 5,0 | 22,24 | 0,81 | 23,2 | 2,0 | 65,6 | 1,8 | 53,4 | 1,8 | 49,9 | 1,4 | 36,7 | 2,1 | | |
| Cd | WR5 | 0,097 | 0,013 | 0,0634 | 0,0077 | 0,1270 | 0,0071 | 0,0573 | 0,0033 | 0,0619 | 0,0042 | 0,0318 | 0,0018 | 0,0294 | 0,0020 | 0,266 | 0,016 |
| Co | | 5,90 | 0,34 | 6,61 | 0,47 | 4,47 | 0,32 | 7,23 | 0,78 | 8,38 | 0,66 | 4,99 | 0,32 | 2,38 | 0,26 | 2,40 | 0,30 |
| Cr | | 99,5 | 4,6 | 54,7 | 2,1 | 91,3 | 2,1 | 57,0 | 1,8 | 75,5 | 2,7 | 169,9 | 5,9 | 159,4 | 7,1 | 56,6 | 1,5 |
| Cu | | 28,8 | 3,3 | 27,7 | 3,0 | 16,4 | 1,4 | 34,5 | 2,2 | 33,6 | 2,2 | 34,2 | 5,2 | 18,4 | 1,1 | 19,2 | 1,4 |
| Mo | | 1,237 | 0,035 | 0,558 | 0,043 | 0,935 | 0,074 | 0,476 | 0,011 | 1,60 | 0,14 | 2,47 | 0,12 | 0,654 | 0,017 | 0,537 | 0,020 |
| Ni | | 25,5 | 1,5 | 31,55 | 0,94 | 17,3 | 2,1 | 38,1 | 4,2 | 41,6 | 4,6 | 25,6 | 2,6 | 7,51 | 0,37 | 9,0 | 1,2 |
| Pb | | 13,4 | 2,2 | 12,1 | 1,4 | 13,1 | 1,4 | 16,6 | 3,5 | 15,3 | 1,7 | 10,2 | 2,1 | 8,8 | 1,3 | 13,0 | 1,7 |
| V | | 59,9 | 7,6 | 68 | 11 | 50,8 | 6,1 | 78,6 | 9,4 | 87 | 11 | 67,6 | 9,6 | 46,8 | 5,8 | 45,2 | 7,4 |
| Zn | | 56,5 | 2,5 | 48,3 | 2,9 | 45,1 | 1,9 | 58,9 | 4,6 | 46,1 | 3,0 | 46,2 | 3,0 | 26,0 | 1,2 | 35,3 | 2,9 |
| Hg×[10 ⁻³] | | 27,14 | 0,90 | 6,15 | 0,35 | 20,11 | 0,70 | 36,4 | 1,7 | 28,9 | 3,4 | 2,22 | 0,30 | 3,07 | 0,20 | 0,540 | 0,051 |

Tabela 7. c.d.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cd | WR6 | 0,218 | 0,010 | 0,1122 | 0,0063 | 0,0910 | 0,0066 | 0,0733 | 0,0040 | 0,1331 | 0,0060 | 0,0687 | 0,0032 | 0,0509 | 0,0026 | 0,0299 | 0,0023 |
| Co | | 5,24 | 0,26 | 3,98 | 0,37 | 6,11 | 0,42 | 5,93 | 0,50 | 4,98 | 0,18 | 6,91 | 0,48 | 7,76 | 0,41 | 5,16 | 0,39 |
| Cr | | 38,0 | 1,6 | 70,3 | 2,3 | 67,2 | 3,5 | 39,6 | 1,7 | 72,2 | 4,1 | 59,6 | 2,4 | 62,0 | 2,5 | 44,9 | 1,0 |
| Cu | | 38,3 | 2,1 | 20,2 | 2,0 | 25,5 | 3,2 | 31,7 | 2,8 | 31,2 | 1,9 | 33,62 | 0,93 | 33,3 | 2,6 | 41,0 | 2,5 |
| Mo | | 1,20 | 0,21 | 1,779 | 0,049 | 1,129 | 0,094 | 1,16 | 0,12 | 1,851 | 0,074 | 0,648 | 0,058 | 1,475 | 0,073 | 11,08 | 0,82 |
| Ni | | 30,0 | 3,0 | 22,5 | 1,1 | 16,45 | 0,83 | 20,92 | 0,87 | 16,7 | 1,6 | 25,7 | 3,4 | 26,6 | 2,3 | 31,9 | 1,9 |
| Pb | | 33,0 | 3,7 | 14,2 | 1,6 | 15,7 | 2,0 | 16,7 | 2,2 | 17,8 | 2,4 | 17,5 | 2,0 | 16,8 | 2,1 | 20,8 | 2,1 |
| V | | 60,3 | 7,3 | 44,7 | 5,4 | 64,6 | 8,0 | 62,7 | 7,2 | 52,7 | 6,8 | 85 | 11 | 75 | 12 | 66,6 | 9,0 |
| Zn | | 119,8 | 5,2 | 46,9 | 2,9 | 58,6 | 2,7 | 54,1 | 3,0 | 57,3 | 2,6 | 64,4 | 2,8 | 61,5 | 4,2 | 46,0 | 2,1 |
| Hg×[10 ⁻³] | | 77,8 | 3,9 | 22,4 | 2,7 | 22,3 | 1,4 | 18,3 | 1,2 | 12,68 | 0,80 | 42,1 | 4,6 | 23,7 | 1,7 | 0,740 | 0,025 |
| Cd | WR7 | 0,0985 | 0,0054 | 0,0611 | 0,0060 | 0,0351 | 0,0026 | 0,0260 | 0,0043 | 0,0245 | 0,0022 | 0,066 | 0,0046 | 0,0522 | 0,0039 | 0,0412 | 0,0033 |
| Co | | 3,50 | 0,48 | 4,27 | 0,48 | 5,86 | 0,72 | 6,22 | 0,36 | 6,57 | 0,29 | 5,76 | 0,40 | 6,93 | 0,37 | 5,79 | 0,25 |
| Cr | | 47,1 | 1,1 | 77,1 | 1,8 | 46,9 | 1,6 | 75,5 | 2,4 | 83,6 | 3,2 | 67,6 | 2,7 | 75,5 | 4,2 | 57,3 | 2,7 |
| Cu | | 18,4 | 1,4 | 23,9 | 1,3 | 27,6 | 2,0 | 38,9 | 1,7 | 32,3 | 1,9 | 30,90 | 0,21 | 33,9 | 1,5 | 44,9 | 2,9 |
| Mo | | 1,64 | 0,11 | 2,47 | 0,29 | 0,930 | 0,013 | 0,633 | 0,014 | 0,792 | 0,086 | 3,16 | 0,34 | 3,11 | 0,52 | 6,49 | 0,85 |
| Ni | | 15,52 | 0,46 | 13,4 | 1,5 | 18,51 | 0,56 | 20,5 | 1,6 | 24,10 | 0,66 | 17,0 | 2,1 | 26,7 | 1,0 | 19,1 | 1,5 |
| Pb | | 17,8 | 3,4 | 14,2 | 1,9 | 15,6 | 3,0 | 17,1 | 2,3 | 18,1 | 2,5 | 22,9 | 3,5 | 25,1 | 3,4 | 15,9 | 1,9 |
| V | | 42,2 | 6,4 | 57,3 | 7,1 | 55,9 | 6,8 | 70,0 | 8,2 | 69,8 | 8,7 | 63 | 12 | 78,7 | 9,1 | 66,1 | 8,3 |
| Zn | | 40,5 | 2,5 | 39,8 | 2,2 | 42,1 | 3,7 | 47,2 | 2,0 | 43,3 | 2,9 | 52,9 | 4,7 | 65,8 | 3,6 | 50,6 | 2,1 |
| Hg×[10 ⁻³] | | 35,4 | 4,1 | 7,01 | 0,23 | 6,16 | 0,57 | 3,33 | 0,17 | 3,09 | 0,23 | 11,06 | 0,87 | 27,8 | 3,0 | 3,05 | 0,26 |
| Cd | WR8 | 0,429 | 0,024 | 0,0988 | 0,0080 | 0,0748 | 0,0075 | 0,0569 | 0,0026 | 0,1823 | 0,0088 | 0,0647 | 0,0076 | 0,0568 | 0,0031 | 0,0464 | 0,0022 |
| Co | | 6,19 | 0,70 | 4,01 | 0,33 | 1,747 | 0,063 | 2,18 | 0,23 | 5,33 | 0,22 | 7,47 | 0,67 | 7,38 | 0,69 | 6,71 | 0,46 |
| Cr | | 75,2 | 3,6 | 54,6 | 3,1 | 45,7 | 1,7 | 52,4 | 4,9 | 75,0 | 2,3 | 78,8 | 5,0 | 80,4 | 4,0 | 85,0 | 8,2 |
| Cu | | 64,7 | 1,7 | 27,2 | 2,2 | 19,6 | 1,1 | 33,5 | 2,7 | 34,9 | 2,1 | 39,3 | 1,9 | 37,2 | 1,3 | 38,4 | 1,8 |
| Mo | | 5,25 | 0,15 | 4,052 | 0,093 | 6,74 | 0,65 | 5,58 | 0,68 | 3,92 | 0,31 | 4,11 | 0,16 | 4,84 | 0,28 | 5,57 | 0,73 |
| Ni | | 21,3 | 1,6 | 14,2 | 2,5 | 18,6 | 2,6 | 37,7 | 2,2 | 32,5 | 2,2 | 22,8 | 1,4 | 22,9 | 3,2 | 56,5 | 4,0 |
| Pb | | 819 | 102 | 44,1 | 4,5 | 25,6 | 2,8 | 36,4 | 5,7 | 30,5 | 5,1 | 23,3 | 3,8 | 16,6 | 2,1 | 13,3 | 1,9 |
| V | | 57,3 | 9,1 | 44,6 | 5,1 | 39,0 | 5,0 | 46,5 | 5,7 | 52 | 11 | 74,0 | 9,9 | 57,2 | 8,6 | 73 | 12 |
| Zn | | 291 | 12 | 74,7 | 9,0 | 45,0 | 2,8 | 51,6 | 3,0 | 82,8 | 7,7 | 72,0 | 3,3 | 68,4 | 3,3 | 64,7 | 4,2 |
| Hg×[10 ⁻³] | | 106,0 | 3,1 | 35,6 | 1,2 | 8,76 | 0,42 | 17,72 | 0,51 | 47,4 | 2,8 | 19,2 | 1,7 | 23,5 | 1,7 | 22,5 | 2,0 |
| Cd | WR9 | 0,1115 | 0,0052 | 0,1409 | 0,0072 | 0,1056 | 0,0087 | 0,0481 | 0,0036 | 0,0511 | 0,0036 | 0,0470 | 0,0030 | 0,0333 | 0,0044 | 0,0452 | 0,0040 |
| Co | | 1,94 | 0,13 | 2,39 | 0,31 | 3,52 | 0,35 | 3,50 | 0,36 | 4,40 | 0,18 | 3,20 | 0,22 | 2,18 | 0,28 | 3,97 | 0,37 |
| Cr | | 42,4 | 2,2 | 55,1 | 2,0 | 81,7 | 4,1 | 76,5 | 3,4 | 82,5 | 4,0 | 87,8 | 5,1 | 110,7 | 4,5 | 80,1 | 3,3 |
| Cu | | 26,2 | 2,6 | 34,16 | 0,69 | 28,59 | 0,77 | 33,0 | 2,9 | 34,7 | 4,7 | 48,7 | 3,0 | 23,57 | 0,78 | 38,20 | 0,66 |
| Mo | | 4,92 | 0,52 | 5,11 | 0,22 | 4,27 | 0,55 | 3,79 | 0,55 | 3,27 | 0,41 | 11,066 | 0,059 | 4,845 | 0,024 | 5,15 | 0,23 |
| Ni | | 22,96 | 0,74 | 26,7 | 1,6 | 39,0 | 2,3 | 22,4 | 1,6 | 60,3 | 2,2 | 36,0 | 1,5 | 18,93 | 0,52 | 52,9 | 2,7 |
| Pb | | 18,9 | 2,4 | 19,5 | 2,5 | 28,0 | 3,8 | 19,8 | 2,1 | 21,3 | 4,5 | 16,4 | 2,4 | 14,0 | 2,6 | 16,0 | 2,3 |
| V | | 39,5 | 4,8 | 44,2 | 5,4 | 60,0 | 8,6 | 51,1 | 6,8 | 60,7 | 8,8 | 54,3 | 8,3 | 46,0 | 5,4 | 61,2 | 7,0 |
| Zn | | 49,2 | 2,2 | 57,4 | 3,7 | 75,6 | 3,2 | 59,4 | 2,6 | 69,2 | 3,1 | 53,3 | 2,5 | 29,4 | 3,1 | 68,1 | 4,8 |
| Hg×[10 ⁻³] | | 51,8 | 4,3 | 33,5 | 4,7 | 115,7 | 6,4 | 23,8 | 2,2 | 21,3 | 2,1 | 5,46 | 0,44 | 1,18 | 0,15 | 0,707 | 0,072 |

Tabela 8. Wyniki pomiarów toksyczności próbek osadów i wody morskiej wobec organizmów wskaźnikowych *Vibrio fischeri* i *Synapis alba*

| Numer próbki | | Rodzaj próbki | Toksyczność ostra – <i>Vibrio fischeri</i> | | | Toksyczność – <i>Synapis alba</i> | |
|--------------|---------|---------------|--|------|------|-------------------------------------|--|
| | | | Średnie zahamowanie bioluminescencji [%] | EC20 | EC50 | Średnie zahamowanie kiełkowania [%] | Średnie zahamowanie wzrostu korzenia [%] |
| WR1 | 0-20 | rdzeń | 42 | 61 | 89 | 0 | 11 |
| | 20-40 | | 56 | 25 | 71 | * | 11 |
| | 40-60 | | 63 | 40 | 67 | * | 23 |
| | 60-80 | | 9 | 100 | 100 | * | 4 |
| | 80-120 | | 14 | 100 | 100 | * | * |
| | 120-138 | | 12 | 100 | 100 | * | * |
| WR2 | 0-20 | rdzeń | 82 | 2 | 14 | 11 | 86 |
| | 20-40 | | 77 | 7 | 27 | 0 | 31 |
| | 40-60 | | 67 | 20 | 44 | 6 | 27 |
| | 60-80 | | 99 | 11 | 21 | * | 5 |
| | 80-120 | | 75 | 30 | 52 | * | * |
| | 120-160 | | 35 | 100 | 100 | * | * |
| | 160-207 | | 38 | 26 | 100 | 11 | * |
| WR3 | 0-20 | rdzeń | 65 | 11 | 45 | * | 69 |
| | 20-40 | | 96 | 2 | 6 | 0 | 53 |
| | 40-60 | | 96 | 2 | 7 | * | 59 |
| | 60-80 | | 83 | 5 | 18 | 0 | 58 |
| | 80-120 | | 91 | 2 | 9 | 22 | 58 |
| | 120-160 | | 53 | 25 | 61 | 0 | 47 |
| | 160-240 | | 45 | 15 | 80 | * | 32 |
| WR4 | 0-20 | rdzeń | 94 | 2 | 6 | 17 | 60 |
| | 20-40 | | 94 | 2 | 6 | 0 | 64 |
| | 40-60 | | 78 | 3 | 14 | 0 | 65 |
| | 60-80 | | 96 | 14 | 25 | 0 | 14 |
| | 80-120 | | 31 | 29 | 100 | * | 71 |
| | 120-160 | | 27 | 100 | 100 | * | * |

Tabela 8. c.d.

| | | | | | | | |
|------------|---------|-------|----|-----|-----|----|----|
| | 160-230 | | 44 | 30 | 100 | * | 3 |
| WR5 | 0-20 | rdzeń | * | 100 | 100 | * | * |
| | 20-40 | | 16 | 100 | 100 | * | 13 |
| | 40-60 | | * | 100 | 100 | 0 | 0 |
| | 60-80 | | 0 | 100 | 100 | 0 | 19 |
| | 80-120 | | 36 | 64 | 96 | * | 31 |
| | 120-160 | | 22 | 73 | 100 | * | * |
| | 150-220 | | 23 | 100 | 100 | * | * |
| | 220-238 | | 49 | 35 | 71 | * | * |
| WR6 | 0-20 | rdzeń | 91 | 1 | 7 | 17 | 52 |
| | 20-40 | | 82 | 4 | 16 | 22 | 49 |
| | 40-60 | | 90 | 2 | 9 | 6 | 31 |
| | 60-80 | | 92 | 1 | 7 | * | 52 |
| | 80-120 | | 93 | 1 | 4 | * | 55 |
| | 120-160 | | 60 | 21 | 48 | 28 | 46 |
| | 160-220 | | 30 | 8 | 40 | * | * |
| | 220-296 | | 61 | 9 | 40 | 11 | * |
| WR7 | 0-20 | rdzeń | 12 | 100 | 100 | 0 | * |
| | 20-40 | | 9 | 100 | 100 | * | * |
| | 40-60 | | 35 | 100 | 100 | * | * |
| | 60-80 | | 27 | 100 | 100 | * | * |
| | 80-120 | | 12 | 100 | 100 | * | * |
| | 120-160 | | 14 | 100 | 100 | 11 | 6 |
| | 160-220 | | 29 | 28 | 100 | * | * |
| | 220-275 | | 4 | 100 | 100 | 0 | * |
| WR8 | 0-20 | rdzeń | 10 | 100 | 100 | 28 | 51 |
| | 20-40 | | * | 100 | 100 | 0 | 14 |
| | 40-60 | | 28 | 66 | 100 | 6 | * |
| | 60-80 | | * | 100 | 100 | 0 | * |

Tabela 8. c.d.

| | | | | | | | |
|------------|---------------------|-------|-----|-----|-----|-----|----|
| | 80-120 | | 14 | 100 | 100 | 11 | 59 |
| | 120-160 | | 24 | 100 | 100 | 6 | 40 |
| | 160-220 | | 24 | 100 | 100 | 11 | 35 |
| | 220-290 | | 3 | 100 | 100 | * | * |
| WR9 | W9 0-20 | rdzeń | * | 100 | 100 | 6 | 2 |
| | W9 20-40 | | 11 | 100 | 100 | * | 12 |
| | W9 40-60 | | * | 100 | 100 | * | 27 |
| | W9 60-80 | | * | 100 | 100 | * | * |
| | W9 80-120 | | * | 100 | 100 | 33 | 36 |
| | W9 120-160 | | 28 | 100 | 100 | 0 | * |
| | W9 160-220 | | 43 | 56 | 90 | * | * |
| | W9 220-238 | | 1 | 100 | 100 | * | * |
| C1 | osad powierzchniowy | 58 | 11 | 56 | 44 | 92 | |
| C2 | osad powierzchniowy | 50 | 37 | 84 | 100 | 100 | |
| C3 | osad powierzchniowy | 20 | 100 | 100 | 94 | 96 | |
| C4 | osad powierzchniowy | 39 | 35 | 100 | 72 | 92 | |
| C5 | osad powierzchniowy | 44 | 45 | 94 | 100 | 100 | |
| C6 | osad powierzchniowy | 20 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| C7 | osad powierzchniowy | 98 | 1 | 4 | 100 | 100 | |
| C8 | osad powierzchniowy | 21 | 100 | 100 | 11 | 65 | |
| C9 | osad powierzchniowy | * | 100 | 100 | 0 | 69 | |
| C10 | osad powierzchniowy | 2 | 100 | 100 | 6 | * | |
| C11 | osad powierzchniowy | 28 | 100 | 100 | * | 31 | |
| C12 | osad powierzchniowy | 93 | 1 | 6 | 72 | 94 | |
| C13 | osad powierzchniowy | 77 | 2 | 14 | 100 | 100 | |
| C14 | osad powierzchniowy | 16 | 100 | 100 | 50 | 74 | |
| C15 | osad powierzchniowy | 37 | 100 | 100 | 83 | 94 | |
| C16 | osad powierzchniowy | 1 | 100 | 100 | 33 | 56 | |
| C17 | osad powierzchniowy | * | 100 | 100 | 44 | 80 | |
| C18 | osad powierzchniowy | 89 | 0,7 | 4 | 100 | 100 | |
| C19 | osad powierzchniowy | * | 100 | 100 | * | 36 | |

Tabela 8. c.d.

| | | | | | | |
|------------|---------------------|----|-----|-----|-----|-----|
| C20 | osad powierzchniowy | 11 | 100 | 100 | 0 | 63 |
| W1 | osad powierzchniowy | 24 | 70 | 100 | * | 8 |
| W2 | osad powierzchniowy | 89 | 3 | 11 | 6 | 89 |
| W3 | osad powierzchniowy | 73 | 13 | 37 | 100 | 100 |
| W4 | osad powierzchniowy | 11 | 100 | 100 | 39 | 87 |
| W1 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| W2 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| W3 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| W4 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C1 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C2 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C3 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C4 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C5 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C6 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C7 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C8 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C9 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C10 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C11 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C12 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C13 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C14 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C15 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C16 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C17 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C18 | woda morska | * | 100 | 100 | 0 | * |
| C19 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |
| C20 | woda morska | * | 100 | 100 | * | * |

* – zjawisko hormezy

Tabela 9. Wyniki pomiarów toksyczności chronicznej próbek osadów wobec organizmu wskaźnikowego *Heterocypris incongruens*

| Numer próbki | | Rodzaj próbki | Średni przyrost [μm] | Średnie zahamowanie przyrostu [%] | Średnia śmiertelność [%] |
|--------------|---------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| WR1 | 0-20 | rdzeń | 188 | 62 | 35 |
| | 20-40 | | 189 | 62 | 35 |
| | 40-60 | | 201 | 59 | 35 |
| | 60-80 | | 200 | 59 | 23 |
| | 80-120 | | 193 | 61 | 15 |
| | 120-138 | | 201 | 59 | 13 |
| WR2 | 0-20 | rdzeń | – | – | 100 |
| | 20-40 | | 127 | 74 | 83 |
| | 40-60 | | 124 | 75 | 68 |
| | 60-80 | | 118 | 76 | 65 |
| | 80-120 | | 174 | 65 | 5 |
| | 120-160 | | 200 | 60 | 3 |
| | 160-207 | | 245 | 2 | 8 |
| WR3 | 0-20 | rdzeń | 243 | 3 | 48 |
| | 20-40 | | – | – | 100 |
| | 40-60 | | – | – | 100 |
| | 60-80 | | – | – | 100 |
| | 80-120 | | 121 | 75 | 70 |
| | 120-160 | | 141 | 72 | 88 |
| | 160-240 | | 118 | 76 | 73 |
| WR4 | 0-20 | rdzeń | – | – | 100 |
| | 20-40 | | 122 | 75 | 55 |
| | 40-60 | | 120 | 76 | 48 |
| | 60-80 | | 148 | 70 | 5 |
| | 80-120 | | 159 | 68 | 5 |
| | 120-160 | | 178 | 64 | 3 |

Tabela 9. c.d.

| | | | | | |
|-----|---------|-------|-----|----|-----|
| | 160-230 | | 194 | 61 | 15 |
| WR5 | 0-20 | rdzeń | 175 | 64 | 80 |
| | 20-40 | | 164 | 66 | 78 |
| | 40-60 | | 164 | 66 | 58 |
| | 60-80 | | 215 | 56 | 48 |
| | 80-120 | | 124 | 74 | 48 |
| | 120-160 | | 186 | 62 | 45 |
| | 160-220 | | 207 | 57 | 33 |
| | 220-238 | | – | – | 100 |
| WR6 | 0-20 | rdzeń | – | – | 100 |
| | 20-40 | | – | – | 100 |
| | 40-60 | | – | – | 100 |
| | 60-80 | | – | – | 100 |
| | 80-120 | | – | – | 100 |
| | 120-160 | | 130 | 73 | 73 |
| | 160-220 | | 195 | 60 | 35 |
| | 220-296 | | 185 | 62 | 33 |
| WR7 | 0-20 | rdzeń | 123 | 75 | 88 |
| | 20-40 | | 170 | 65 | 73 |
| | 40-60 | | 181 | 63 | 48 |
| | 60-80 | | 158 | 67 | 43 |
| | 80-120 | | 186 | 62 | 38 |
| | 120-160 | | 179 | 63 | 33 |
| | 160-220 | | 151 | 69 | 30 |
| | 220-275 | | 128 | 74 | 25 |
| WR8 | 0-20 | rdzeń | – | – | 88 |
| | 20-40 | | 150 | 69 | 70 |
| | 40-60 | | 133 | 73 | 53 |
| | 60-80 | | 165 | 66 | 53 |

Tabela 9. c.d.

| | | | | | |
|------------|---------------------|-------|-----|-----|----|
| | 80-120 | | 124 | 74 | 58 |
| | 120-160 | | 165 | 66 | 73 |
| | 160-220 | | 179 | 63 | 40 |
| | 220-290 | | 137 | 72 | 20 |
| WR9 | 0-20 | rdzeń | 121 | 75 | 78 |
| | 20-40 | | 167 | 66 | 58 |
| | 40-60 | | 165 | 66 | 53 |
| | 60-80 | | 212 | 56 | 48 |
| | 80-120 | | 128 | 74 | 55 |
| | 120-160 | | 165 | 66 | 48 |
| | 160-220 | | 163 | 66 | 23 |
| | 220-238 | | 128 | 74 | 20 |
| C1 | osad powierzchniowy | 122 | 75 | 45 | |
| C2 | osad powierzchniowy | 164 | 67 | 58 | |
| C3 | osad powierzchniowy | 191 | 61 | 23 | |
| C4 | osad powierzchniowy | 167 | 66 | 55 | |
| C5 | osad powierzchniowy | 147 | 70 | 63 | |
| C6 | osad powierzchniowy | 180 | 63 | 50 | |
| C7 | osad powierzchniowy | – | – | 100 | |
| C8 | osad powierzchniowy | 188 | 62 | 13 | |
| C9 | osad powierzchniowy | 155 | 68 | 60 | |
| C10 | osad powierzchniowy | 191 | 61 | 70 | |
| C11 | osad powierzchniowy | 137 | 72 | 60 | |
| C12 | osad powierzchniowy | – | – | 100 | |
| C13 | osad powierzchniowy | – | – | 100 | |
| C14 | osad powierzchniowy | 167 | 66 | 58 | |
| C15 | osad powierzchniowy | 205 | 58 | 43 | |
| C16 | osad powierzchniowy | 158 | 67 | 70 | |
| C17 | osad powierzchniowy | 131 | 73 | 83 | |
| C18 | osad powierzchniowy | – | – | 100 | |
| C19 | osad powierzchniowy | 126 | 74 | 85 | |

Tabela 9. c.d.

| | | | | |
|------------|---------------------|-----|----|-----|
| C20 | osad powierzchniowy | 174 | 64 | 53 |
| W1 | osad powierzchniowy | 137 | 72 | 38 |
| W2 | osad powierzchniowy | – | – | 100 |
| W3 | osad powierzchniowy | 211 | 57 | 48 |
| W4 | osad powierzchniowy | 126 | 74 | 83 |

